



**HAL**  
open science

# Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques

Florian Berry

► **To cite this version:**

Florian Berry. Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques. Autre. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSEC022 . tel-03137883

**HAL Id: tel-03137883**

**<https://theses.hal.science/tel-03137883>**

Submitted on 10 Feb 2021

**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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSEC22

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON  
opérée au sein de l'École centrale de Lyon**

**Ecole Doctorale ED 160**

Electronique, Electrotechnique, Automatique

**Spécialité de doctorat :**

Electronique, micro et nano-électronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 07/10/2020, par :

**Florian BERRY**

---

**Nanostructuration et cristaux photo-  
niques à base de pérovskites hybrides  
pour applications photovoltaïques**

---

Devant le jury composé de :

SIMON, Jean-Jacques	Professeur	IM2NP	Président du jury
BOUCLÉ, Johann	Maître de Conférences	XLIM	Rapporteur
GOURGON, Cécile	Directrice de recherche	LTM	Rapporteuse
MATHERON, Muriel	Ingénieur Recherche	CEA	Examinatrice
SEASSAL, Christian	Directeur de Recherche	INL	Directeur de thèse
FOURMOND, Erwann	Maître de conférences	INL	Co-directeur de thèse
DROUARD, Emmanuel	Maître de Conférences	INL	Invité
NGUYEN, Hai Son	Maître de Conférences	INL	Invité



# Remerciements

*On ne remercie jamais assez les gens* - Inconnue

Discussion inopinée, 2017

Je profite donc de ces quelques pages pour adresser mes remerciements aux gens qui m'ont tant apporté pendant ma thèse. J'en suis ressorti grandi professionnellement et personnellement.

Dans un premier temps, je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Christian SEASSAL et Erwann FOURMOND, ainsi que mes encadrants, Emmanuel DROUARD et Hai Son NGUYEN. Ils ont été là pour moi à chacun de mes besoins, tantôt à répondre à mes questions, tantôt à me guider sur l'organisation de mon travail. Ils ont su s'adapter à ma personnalité, et allier sérieux et détente pour inspirer un climat de confiance qui m'a permis de m'exprimer plus facilement. Grâce à eux, j'ai pu apprendre sur la science, mais aussi beaucoup sur les façons de travailler et de me débrouiller. Je les remercie pour leurs nombreux conseils, tous très utiles, et pour avoir pris du temps pour moi, spécialement à la fin lors de mes nombreuses questions.

Je souhaite également remercier Céline CHEVALIER, qui m'a fait confiance dès mon master, en me prenant en stage, et qui a été très présente durant ma thèse que ce soit pour me conseiller ou pour me fournir en échantillon de moule. Sa bonne humeur a également participé à faire de ces 3 années une super expérience.

J'adresse mes remerciements à Muriel MATHERON pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi qu'à Jean-Jacques SIMON pour avoir accepté de présider ce jury. Ils ont su amener de nombreuses remarques pertinentes pendant la soutenance. Merci également à Johann BOUCLE et Cécile GOURGON qui ont rapporté ce travail de thèse. Merci pour le temps passé sur le manuscrit, et pour la justesse de vos remarques qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie Catherine BRU-CHEVALIER, directrice de l'INL, et Christian SEASSAL, vice-directeur de l'INL, de m'avoir accueilli parmi eux, et pour la confiance apportée lors de l'organisation des PHDays. Merci également à Franck DEBOUCK, directeur de l'Ecole Centrale de Lyon, pour l'accueil au sein de son établissement et Gérard SCORLETTI, directeur de l'école doctorale EEA, pour avoir accepté ma candidature.

Merci aux personnels administratifs, dont le travail est indispensable au bon fonctionnement de l'unité, pour leur gentillesse et leur accueil qu'elles ont manifestés à mon égard ainsi que pour leur aide pendant toute cette thèse. Je remercie particulièrement Virginie LAGARDE, Thérèse MARTIN et Annie SUSLEC du côté de l'INL, ainsi que Françoise LEYNAUD de l'ECL et Marie-Christine HAVGOUDOUKIAN de l'EEA. De plus, je remercie Laurent CARREL et Raphaël LOPEZ pour leur implication dans l'organisation des PHDays. Enfin, merci à Sylvie GONCALVES, avec qui

j'ai beaucoup rigolé et qui a toujours répondu présente dès le début pour tous mes questionnements administratifs. J'ai été ravi d'avoir partagé quelques trajets de bus avec toi.

L'expérimental a été une grande partie de ma thèse, et j'ai eu la chance d'être accompagné par un personnel technique à l'écoute, sympathique et expérimenté, qui m'a permis d'avancer sereinement. Je remercie donc Jean-Louis LECLERCQ, responsable de la plateforme NanoLyon, ainsi que Radoslaw MAZURCZYK, Pierre CREMILLIEU, Brice DEVIF pour m'avoir formé, conseillé, dépanné à des nombreuses occasions. Leur sérieux face à mes nombreuses requêtes a été très apprécié. J'ai également passé du temps sur la plateforme NanoLyon côté INSA. Je remercie Khaled AYADI, Céline CHEVALIER, Joëlle GREGOIRE, Jordan NDONG ABESSOLO qui ont toujours fait ce qu'ils pouvaient et plus encore pour trouver une solution à mes problèmes, ou m'enseigner le bon fonctionnement des équipements. Je remercie également Solène BROTTE pour toutes ces discussions pendant qu'elle caractérisait mes échantillons à l'AFM ou au TEM, Benjamin FORNACCIARI pour son aide multiple et ces bonnes rigolades, José PENUÉLAS pour m'avoir fait découvrir la DRX, Aziz BENAMROUCHE pour l'AFM, Fabien MANDORLO pour sa disponibilité que ce soit pour des questions scientifiques (réponse spectrale) ou générales, Daniel VINCENT pour son efficacité à la machine-outil, Philippe GIRARD pour son excellente pédagogie et Danièle BLANC PELISSIER qui m'a fait découvrir l'ablation laser et la mesure du travail de sortie.

Ah, la pérovskite ! C'est un matériau récalcitrant, mais sans qui je n'en serais pas là. Un défi que d'arriver à la dompter mais qui a été facilité par l'intervention de Philippe REGRENY et Jean-Baptiste GOURE pour la remise en marche d'une boîte à gants, qui fut ma partenaire pendant de nombreuses heures chaque jours, semaines, mois et années. Je remercie également Thomas GEHIN pour tous ses conseils sur son utilisation et le prêt de matériel.

Je souhaite remercier Mustapha LEMITI et Xavier LETARTRE, qui m'ont accueilli dans leurs équipes : Photovoltaïque et Nanophotonique. 2 équipes qui m'ont permis de découvrir un vaste univers, des projets super intéressants, intrigants parfois (mention spéciale pour les acronymes de certains projets), mais surtout des gens passionnés et toujours ouvert pour aider et conseiller. C'est pour cela que je remercie tous les membres de l'équipe iLum (né de la fusion PV et Photonique). Et merci à Alain FAVE pour, en outre, l'invitation à la conférence ACEEES.

Qu'est-ce qu'aurait été ces 3 années sans mes collègues de bureaux ? On a partagé ensemble de nombreux bons moments et de fous rires, toujours là pour m'aider, ils ont supporté mes innombrables histoires à dormir debout, et ont été de supers « collègues » au labo et en dehors ! Merci à Benouz, Jérémy, Nico, MachiaMalik, Ali, Pierre, Nelly, Brichette, Victor, Tom, Xiao, Rémi A, Elise, Jordan, Florian, Thierry, David, Milan, Said et aux petits nouveaux Pantea, Jérémy, Greta, Alestair, Kokou. Merci aussi aux stagiaires, et PFE qui ont participé à la bonne ambiance, Ania, Marion, Charlotte, Corentin, Pierre, Benoit, Kazuma. Je remercie également fortement Ha My et Raphaël, qui ont participé à ce projet en m'aidant notamment sur la photoluminescence et la simulation, et qui continuent l'étude sur le nanoimprint de pérovskite. Et je n'oublie pas Eirini, Rachael et Prabir avec qui l'organisation des PHDays a été du feu de dieu. Je souhaite à tout le monde une bonne réussite pour leurs thèses ou travaux futurs.

Je remercie tous ceux du 2<sup>ème</sup> étage de l'INSA et ceux du 4<sup>ème</sup> étage de l'ECL, et de façon plus générale, tous ceux que j'ai pu croiser dans les couloirs ou au détour d'un repas, d'une formation..., pour ce qu'ils ont pu m'apporter pendant cette thèse.

Finalement, bien que parfois un peu perdus sur l'aspect scientifique de mon travail, je souhaite remercier mes parents et ma sœur, pour avoir été présents dans les moments difficiles et pour leurs soutiens inconditionnels. Je remercie aussi Paule, ma copine, pour son implication, sa patience et son soutien chaque jour. Elle m'a été d'une grande aide pendant ces 2 dernières années.

Et merci à toi, qui me lit, d'avoir le courage de t'intéresser à ce travail.



# Abstract

Keywords: nanoimprint, photovoltaic cells, perovskite, structuration, photonics crystals

Perovskite material has many advantages: excellent optoelectronic properties, low raw material costs and a wide range of deposition techniques. This makes it a promising candidate for photovoltaic applications. Perovskite solar cells have seen their efficiency increase from 6 % to 25 % in less than 10 years. However, the perovskites present a direct gap, and the absorption in this material drops suddenly when the wavelength passes above  $\lambda_{\text{gap}}$ . Using photonic crystals based on periodic structures allow, to improve the absorption around the gap of the material. The objective of this thesis is to study the integration of a photonic crystal in a perovskite solar cell.

We have first optimized the perovskite deposition process in order to obtain a uniform and continuous layer. Then, we have carried out different imprint tests on the layers. This process, by applying a pressure, makes it possible to structure a material according to the inverted shape of a mold. Two types of imprint have been studied and optimized: flat compression, which, using a flat mold, makes the perovskite less rough and allows to obtain a better crystallization; and nanoimprint, using a nano-structured mold. An increase in grain size compared to simple annealing of perovskite without imprint has also been noticed. For nanoimprint, we have tested and optimized the impact of pressure and temperature on the perovskite structuration. After development and optimization of this technique on perovskite, we have shown that it is applicable to a wide range of molds, with patterns of different sizes and dimensions. We were able to make a photonic crystal in the perovskite layer to improve its absorption. Finally, we have realized solar cells using the imprint process (flat compression and nanoimprint) applied on the perovskite layer. By obtaining a conversion efficiency for the two types of cells, we have demonstrated the feasibility of such cells.



# Résumé

Mot clés : nanoimpression, cellules photovoltaïques, pérovskite, structuration, cristaux photoniques

Le matériau pérovskite présente de nombreux avantages : excellentes propriétés optoélectroniques, faibles coûts des matières premières et vaste éventail de techniques de dépôt. Ceci en fait un candidat prometteur pour les applications photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques en pérovskite ont ainsi vu leurs rendements de conversion progresser de 6 % à 25 % en moins de 10 ans. Cependant les pérovskites présentent un gap direct, et leur absorption chute brusquement lorsque la longueur d'onde passe au-dessus de  $\lambda_{\text{gap}}$ . Les cristaux photoniques sont des structures périodiques permettant, en fonction de leurs paramètres, d'améliorer l'absorption aux alentours du gap du matériau. L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'intégration d'un cristal photonique dans une cellule photovoltaïque pérovskite.

Nous avons dans un premier temps optimisé le dépôt de pérovskite pour obtenir une couche uniforme et continue. Nous avons ensuite réalisé différentes étapes d'impression sur les couches. Ce procédé, grâce à l'application d'une pression, permet de structurer un matériau suivant la forme inversée d'un moule. Deux types d'impression ont été étudiés et optimisés : la compression plane, permet d'aplanir la pérovskite et d'obtenir une couche de très faible rugosité tout en améliorant la cristallisation de la pérovskite ; la nanoimpression, qui s'effectue avec un moule structuré. Les paramètres des deux procédés ont été optimisés, et nous avons démontré qu'elle est applicable à une large gamme de moules, avec des motifs de tailles et de dimensions différentes. Nous avons pu réaliser un cristal photonique dans la couche de pérovskite permettant d'améliorer l'absorption de celle-ci. Finalement, nous avons réalisé des cellules photovoltaïques en utilisant le procédé d'impression (compression plan et nanoimpression) sur la couche de pérovskite. En obtenant un rendement de conversion pour les deux types de cellules, nous avons montré la faisabilité de telles cellules.

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>3</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>8</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>9</b>
<b>Listes des acronymes</b> .....	<b>13</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>15</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>19</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>21</b>
<b>Chapitre 1. La pérovskite pour le photovoltaïque</b> .....	<b>23</b>
1. Le matériau pérovskite .....	23
1.1. Structure cristallographique de la pérovskite .....	23
1.2. Structure morphologique de la pérovskite .....	25
1.3. Stabilité de la pérovskite .....	26
1.4. Propriétés opto-électroniques .....	27
2. Procédé de dépôt des pérovskites .....	29
2.1. Techniques en solution .....	29
2.2. Techniques en phase gazeuse .....	31
2.3. Autres techniques .....	32
3. Les cellules photovoltaïques .....	33
3.1. L'effet photovoltaïque .....	33
3.2. Les cellules classiques en silicium .....	33
3.3. Les cellules pérovskite .....	34
3.4. Caractéristiques I(V) des cellules photovoltaïques .....	39
3.5. Les cellules tandems .....	42
4. Piégeage de lumière pour le photovoltaïque .....	44
4.1. Principe des cristaux photoniques .....	44
4.2. Structuration de la pérovskite pour application photonique .....	50
5. Conclusion .....	53
<b>Chapitre 2. Développement et optimisation du dépôt de MAPI</b> .....	<b>55</b>
1. Etude préliminaire sur le dépôt de pérovskite .....	55

1.1. Le procédé.....	56
1.2. Les résultats de l'étude .....	57
1.3. Les limites du procédé .....	59
2. Mise en solution des précurseurs de MAPI .....	60
3. Développement du dépôt par centrifugation .....	60
3.1. Préparation de l'échantillon .....	61
3.2. Influence de la durée de dépôt .....	61
4. Optimisation du solvant .....	63
4.1. Influence de la quantité de solvant.....	63
4.2. Impact du solvant sur la durée de cristallisation .....	64
5. Traitement de surface .....	66
5.1. Influence du traitement par ozone sur le dépôt .....	66
5.2. Optimisation du solvant après traitement ozone .....	68
6. Contrôle de l'environnement .....	68
7. Reproductibilité .....	70
7.1. Environnement air libre .....	70
7.2. Boîte à gants.....	71
8. Comparaison entre MAPI commercial et MAPI élaboré au laboratoire .....	72
9. Conclusion.....	74
<b>Chapitre 3. Développement et optimisation de la nanoimpression de MAPI.....</b>	<b>77</b>
1. Présentation générale de la nanoimpression.....	77
1.1. Présentation de la presse utilisée & du procédé associé .....	77
1.2. Fabrication du moule .....	80
1.3. Suppression de l'adhérence du moule par silanisation.....	83
2. Contrôle de la couche de MAPI par compression .....	84
2.1. Influence des paramètres de <i>spin coating</i> sur l'épaisseur .....	85
2.2. Influence de la quantité de solvant sur l'épaisseur .....	86
2.3. Analyse des couches réalisées .....	87
3. Structuration de MAPI par nanoimpression.....	89
3.1. MAPI commercial Ossila.....	89
3.2. MAPI élaboré au laboratoire .....	91
4. Analyse de la cristallinité des couches obtenues .....	99
5. Conclusion.....	100
<b>Chapitre 4. Réalisation de cellules solaires pérovskite .....</b>	<b>103</b>

---

1.	Procédé de fabrication d'une cellule solaire pérovskite .....	103
1.1.	Dépôt par ALD du TiO <sub>2</sub> .....	104
1.2.	Dépôt et structuration de la pérovskite .....	105
1.3.	Dépôt du spiro-OMeTAD par <i>spin coating</i> .....	105
1.4.	Dépôt de l'or par évaporation .....	106
2.	Caractérisations I(V) des cellules pérovskites.....	108
2.1.	Protocole de mesure .....	108
2.2.	Influence des paramètres de mesure.....	109
2.3.	Influence des paramètres extérieurs sur les performances des cellules....	113
3.	Résultats des cellules solaires pérovskite .....	117
3.1.	Obtention des paramètres de résistance série et parallèle .....	117
3.2.	Le cas des cellules sans impression .....	119
3.3.	Le cas des cellules avec compression .....	121
3.4.	Cellules comportant une structure nanophotonique.....	123
4.	Conclusion.....	131
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>133</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>135</b>
	<b>Annexe .....</b>	<b>149</b>
1.	Nanoimpression pérovskite Ossila.....	149



# Listes des acronymes

2T	2 Terminaux
4T	4 Terminaux
AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
AM1.5G	Air Mass 1.5 Global
BOE	Buffered Oxide Etch
CD-R	Compact Disc Recordable
CVD	Chemical Vapor Deposition
DEL	Diode ElectroLuminescente
DMA	DyMéthyl Acétamide
DMF	N, N-DiMéthylFormamide
DMSO	DiMéthylSulfOxyde
DRX	Diffractionométrie de Rayons X
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
DVD-R	Digital Versatile Disc Recordable
ETL	Electron Transport Layer
EVA	Ethylène-Vinyl Acétate
FDTs	1H,1H,2H,2H-perFluoroDecylTriethoxySilane
FF	Facteur de Forme
FIB	Focus Ion Beam
GBL	Gamma-Butyrolactone
HTL	Hole Transport Layer
ITO	Indium Tin Oxyde
LITFSI	Lithium bis(TriFluorométhaneSulfonyl)Imide
MAI	MethylAmmonium Iode
MAPI	MethylAmmonium Plomb Iode
MEB	Microscope Electronique à Balayage

## Listes des acronymes

---

MIP	Microwave Irradiation Process
NIL	NanoImprint Lithography
PCBM	[6,6]-Phényl-C <sub>61</sub> -Butanoate de Méthyle
PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEDOT : PSS	Poly(3,4-EthyleneDiOxyThiOphène-Poly(StyrèneSulfonate)
PL	PhotoLuminescence
PMMA	Poly Methyl MethAcrylate
PV	PhotoVoltaire
PVD	Physical Vapor Deposition
RCWA	Rigorous Coupled-Wave Analysis
RIE	Reactive Ion Etching
RMS	Roughness Mean Square
tBP	4-tert-ButylPyridine
TLM	Transmission Line Method
UV	Ultra-Violet
ZCE	Zone de Charge d'Espace

# Liste des figures

Figure 1. Représentation de la structure de la pérovskite	23
Figure 2. Graphique de progression des rendements des cellules solaires pérovskite certifiées par le NREL avec la spécificité des pérovskites qui les composent [7]	24
Figure 3. Configuration cristalline des pérovskites hybrides en fonction de la valeur de $m$	25
Figure 4. Images MEB de couches de pérovskite MAPI déposée sur $TiO_2$ , a) [20] ; b) [21]	26
Figure 5. Courbe d'absorption des matériaux : c-Si, a-Si : H (10%H), GaAs et $CH_3NH_3PbI_3$ [28]	27
Figure 6. a) Courbes d'absorption de différentes pérovskites (MAPI, FAPI, CsPI); b) Courbes d'absorption de $FAPb_{1-y}Br_3$ en fonction du ratio $y$ [29]	27
Figure 7. Procédé de dépôt à la tournette : 1 étape, et 2 étapes, pour obtenir un film de pérovskite MAPI [54]	30
Figure 8. Procédé de dépôt par hot-casting pour obtenir un film de pérovskite [57]	31
Figure 9. Procédé de dépôt par évaporation pour obtenir un film de pérovskite [58]	32
Figure 10. a) Diagramme de bande d'une jonction PN à l'équilibre; b) Structure d'une cellule en silicium et illustration des collectes de charges pour différentes profondeurs de pénétration des photons [70]	33
Figure 11. Structure générale d'une cellule solaire pérovskite. Le substrat est ici transparent, et l'éclairement provient de la face arrière	34
Figure 12. Courbure de bande des niveaux d'énergie pendant la séparation des charges	34
Figure 13. Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule pérovskite, pour les différents matériaux utilisés durant cette thèse	35
Figure 14. Structure de type mésoporeuse pour les cellules pérovskite n-i-p et p-i-n (l'éclairement est ici en face arrière)	36
Figure 15. Structure de type planaire pour les cellules pérovskite n-i-p et p-i-n (l'éclairement est ici en face arrière)	36
Figure 16. Stabilité sur le long-terme d'une cellule solaire pérovskite dopée et d'une cellule non dopée, stockée sous obscurité et en environnement ambiant (taux d'humidité < 20 %) [86]	37
Figure 17. Allure d'une courbe I(V) obtenue pour une cellule photovoltaïque sous éclairement	39
Figure 18. Effet de la température sur le rendement d'une cellule pérovskite, comparé à une cellule organique [124]	41
Figure 19. Limite de rendement de conversion maximale théorique d'une cellule solaire suivant le gap de son absorbeur, calculée par Shockley et Queisser [71]	41
Figure 20. Rendement maximal théorique d'une cellule tandem en fonction du gap de la top-cell et de la bottom-cell [127]. La ligne pointillé correspond au maximum atteignable avec une cellule inférieure en silicium	42
Figure 21. Schéma des cellules tandems de structures 2T et 4T	42
Figure 22. Schéma de la structure de cellule tandem pérovskite/silicium qui a atteint 25 % de rendement, et image MEB d'une partie de la cellule tandem [133]	43
Figure 23. Schéma des cristaux photoniques 1D, 2D et 3D [142]	45
Figure 24. Schéma des cristaux photoniques membranaires 1D et 2D	45
Figure 25. Schéma de guide d'onde planaire. a) sans perturbation ; b) avec légère perturbation ; c) avec importante perturbation	45
Figure 26. a) Représentation des modes guidés et modes radiatifs dans un guide plan d'épaisseur $h$ ; b) Diagramme de dispersion des modes guidés	46
Figure 27. Diagramme de bandes avec les deux premiers modes guidés : a) avant repliement dans la zone de Brillouin ; b) après repliement dans la zone de Brillouin	47
Figure 28. Ouverture de la bande interdite. En rouge les modes de Bloch lent sous le cône de lumière, et en bleu les modes de Bloch lent au-dessus du cône de lumière	47
Figure 29. Courbes d'absorption suivant le couplage à une fréquence de résonance $\lambda_r$	48
Figure 30. Efficacité de l'absorption suivant différents cas : a) couplage critique et 11 résonances ; b) léger sur-couplage et 3 résonances ; c) fort sur-couplage et 3 résonances. Les échelles sont les mêmes pour les 3 schémas	49
Figure 31. Procédés de NIL thermique et UV	50
Figure 32. Simulation de l'absorbance d'une cellule pérovskite avec structuration et sans structuration [156]	52



## Liste des figures

Figure 33. Photographies de la couleur de la pérovskite à différents moments de la cristallisation [176]. Il y a ici 6 échantillons à chaque étape	56
Figure 34. Courbes DRX de l'évolution du film de pérovskite en fonction du temps de recuit (stage I : 20 min, stage II : 60 min, stage III : 85 min) [97]	57
Figure 35. Images MEB d'un dépôt de pérovskite : a) recuit de 90 min ; b) recuit de 120 min [173]	57
Figure 36. Image MEB d'un dépôt de pérovskite sous flux d'azote [173]	58
Figure 37. Image MEB d'un dépôt de pérovskite avec (à gauche) et sans (à droite) l'ajout d'un seuil de couleur noir/blanc. Le taux de recouvrement ici est de 45 %	61
Figure 38. Schéma du procédé de dépôt de MAPI à la tournette	62
Figure 39. Images MEB d'un dépôt de pérovskite en fonction du temps de rotation de la tournette : a) 30 sec ; b) 45 sec c) 51 sec ; d) 1 min	62
Figure 40. Image MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec ingénierie de solvant (20 $\mu$ L de toluène)	63
Figure 41. Image MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec 10 $\mu$ L de toluène	64
Figure 42. Variation du taux de recouvrement de la couche de pérovskite en fonction de la quantité de toluène déposé pendant le spin coating	64
Figure 43. Images MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec ingénierie de solvant. Le temps avant dépôt du toluène est de : a) 5 sec ; b) 10 sec ; c) 15 sec. L'insert est un grandissement au MEB de chaque image	65
Figure 44. Histogramme de la répartition des surfaces de trous en fonction de la durée d'ajout du toluène	65
Figure 45. Photographie d'une goutte d'eau avec l'angle de contact représenté, sur un substrat sans (à gauche) et avec (à droite) traitement UV-ozone	67
Figure 46. Image MEB d'une couche de pérovskite déposé sur un substrat ayant subi un traitement à l'ozone. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.	67
Figure 47. Image MEB d'une couche de pérovskite déposé par ingénierie de solvant sur un substrat ayant subi un traitement à l'ozone. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.	68
Figure 48. Image MEB d'une couche de pérovskite déposée en boîte à gants. Notez l'échelle plus réduite que pour les précédentes images. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.	69
Figure 49. Comparaison de 2 images MEB d'une couche de pérovskite déposée suivant les mêmes paramètres	70
Figure 50. Images MEB d'une couche de pérovskite déposée dans des conditions d'élaboration similaires, avec : a) MAPI élaboré au laboratoire ; b) MAPI-Cl commercial	73
Figure 51. Image AFM d'une couche de pérovskite élaborée au laboratoire	73
Figure 52. Courbe DRX d'une couche de pérovskite élaborée au laboratoire	73
Figure 53. Courbe DRX d'une couche de pérovskite commerciale Ossila	74
Figure 54. Schéma de la préparation du substrat et du dépôt de pérovskite	75
Figure 55. Photographie de la presse Rondol du laboratoire	78
Figure 56. Etapes du procédé de nanoimpression	78
Figure 57. Graphique de la température et de la pression en fonction du temps pendant l'étape de nanoimpression	79
Figure 58. Schéma et photographie montrant le détachement du moule et de l'échantillon après relâchement de la pression	79
Figure 59. Schéma montrant le contact entre la pérovskite et le moule : a) lorsque le moule est de taille égale à l'échantillon ; b) lorsque le moule est plus petit que l'échantillon	79
Figure 60. Schéma de la différence entre une résine négative et une résine positive	80
Figure 61. Schéma du montage de la lithographie interférentielle	81
Figure 62. Etapes du procédé de fabrication d'un moule	83
Figure 63. Image MEB d'un moule 2D après gravure (résine positive)	83
Figure 64. Photographie d'une goutte d'eau en contact avec le moule avec (à gauche) et sans (à droite) silanisation	84
Figure 65. Photographie d'un moule après nanoimpression avec silanisation (à gauche) et sans silanisation (à droite)	84
Figure 66. Image MEB d'une couche de pérovskite après une étape de compression	85

Figure 67. Image MEB en coupe d'une couche de pérovskite ayant subi une étape de compression. La délimitation de la compression est bien visible. Avec une observation à 90°, le prolongement de la couche apparait en blanc, à droite, car le focus est concentré au premier plan	85
Figure 68. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la vitesse du spin coating. La durée de spin coating est de 30 sec. La proportion de solvant est de 33,7 %. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar	86
Figure 69. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la durée du spin coating. La vitesse de spin coating est de 6000 rpm. La proportion de solvant est de 33,7 %. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar	86
Figure 70. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la proportion massique de DMF dans la solution. La durée de spin coating est de 30 sec. La vitesse de spin coating est de 6000 rpm. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar	87
Figure 71. Images MEB en coupe d'une couche de pérovskite suivant la proportion massique de DMF dans la solution	87
Figure 72. Image MEB d'une couche de pérovskite après compression. Le carré au centre est dû à un fort grandissement au MEB de cette zone, le balayage par électron modifiant légèrement la pérovskite	88
Figure 73. Analyse AFM d'une couche de pérovskite après compression	88
Figure 74. Schéma des pressions exercées sur la pérovskite lors de la compression (à gauche) et lors de la nanoimpression (à droite)	89
Figure 75. Images MEB d'une couche de pérovskite Ossila structurée après nanoimpression en deux endroits de l'échantillon. Le pré-recuit est de 2h, la pression appliquée est de 400 bar. a) on voit des plots de pérovskite, dont certains ont disparus ; b) la couche n'est que peu structurée, seulement une dizaine de plots sont correctement obtenus. Le reste est la pérovskite cristallisée pendant le pré-recuit	90
Figure 76. Photographies du même échantillon prises avec un angle légèrement différent et montrant la diffraction créée par les structures de pérovskite après nanoimpression. L'irisation n'est visible qu'au centre de l'échantillon car le moule utilisé est plus petit que l'échantillon	91
Figure 77. Image MEB d'une couche de pérovskite, élaborée au laboratoire, structurée après nanoimpression. Le pré-recuit est de 10 min, la température du pré-recuit et de la nanoimpression est de 100 °C. La pression appliquée est de 400 bar	92
Figure 78. Image AFM d'une couche de pérovskite, élaborée au laboratoire, structurée après nanoimpression	93
Figure 79. Image AFM du moule utilisé pour structurer la pérovskite de la Figure 78	93
Figure 80. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression suivant différentes pressions : i) < 200 bar ; ii) 200-400 bar ; iii) > 400 bar	94
Figure 81. Images AFM du cas ii) (à gauche) et du cas iii) (à droite)	95
Figure 82. Image AFM du moule	95
Figure 83. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression (à droite) avec un moule grande période (à gauche)	96
Figure 84. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression (à droite) avec un moule de trous (à gauche)	96
Figure 85. Agrandissements de la Figure 84 montrant que certains plots se sont décalés	97
Figure 86. Image MEB d'une couche de pérovskite nanostructurée par nanoimpression. On aperçoit des joints de grains entre les différents trous du cristal photonique	97
Figure 87. Photographie, prise 2 mois après fabrication, d'un échantillon de pérovskite ayant subi une nanoimpression. Le moule était situé sur la partie centrale (grise). Le jaune correspond à une dégradation de la pérovskite en $PbI_2$	98
Figure 88. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression. Images faites 1 jour après la fabrication (à gauche) et 2 mois après la fabrication (à droite)	99
Figure 89. Analyse DRX d'une couche de pérovskite après un dépôt suivi d'un recuit, d'une compression ou d'une nanoimpression	100
Figure 90. Image MEB d'un cristal photonique 2D de pérovskite structurée par nanoimpression	101
Figure 91. Schémas des substrats de cellule pérovskite Ossila [199], [200]	103
Figure 92. Schéma du procédé de fabrication de cellules pérovskite couche par couche. Les prises des contacts + et - sont également notées. La zone rouge délimite la partie active de la cellule photovoltaïque finale.	104

## Liste des figures

Figure 93. Schéma des différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une cellule photovoltaïque pérovskite. Les étapes de nettoyages (ultrasons et ozoneur) avant l'étape I, et entre l'étape I et II ne sont pas signalées. _____	107
Figure 94. Image MEB, colorisée numériquement, d'une cellule pérovskite vue en coupe _____	108
Figure 95. Photographies de cellules pérovskite 6 et 8 pixels _____	108
Figure 96. Photographie de l'appareillage de mesure d'une caractéristique I(V) de cellule photovoltaïque _____	109
Figure 97. Photographie de la platine de connexion utilisée [209] _____	109
Figure 98. Courbes I(V) d'une cellule pérovskite dans le sens direct et indirect _____	110
Figure 99. Courbes I(V) sous obscurité d'une cellule pérovskite sans impression dans le sens direct et indirect _____	111
Figure 100. Courbes I(V) d'une cellule pérovskite suivant la vitesse de balayage _____	111
Figure 101. Courbes I(V) d'une cellule pérovskite suivant le temps de pré-éclairage _____	112
Figure 102. Courbes I(V) d'un pixel et d'un groupe de 4 pixels d'une cellule pérovskite _____	114
Figure 103. Rendement de 2 cellules pérovskite en fonction de la date de prise de la mesure _____	114
Figure 104. Courbes I(V) de la cellule n°1 mesurée après 5 j, 8 j, 18 j et 29 j après fabrication _____	115
Figure 105. Mesures à la suite du rendement normalisé d'une cellule pérovskite, avec et sans système de refroidissement _____	116
Figure 106. Schéma équivalent a) d'une diode ; b) d'une cellule solaire éclairée ; c) d'une cellule solaire pérovskite avec prise en compte des différentes résistances au sein de la cellule _____	118
Figure 107. Incidence de l'augmentation de $R_{ser}$ , et de la diminution de $R_{par}$ sur une courbe I(V) d'une cellule solaire. Ces résistances n'impactent pas le $J_{sc}$ ou le $V_{oc}$ , excepté pour des faibles valeurs de résistance parallèle ( $< 100 \Omega.cm^2$ ) _____	118
Figure 108. Courbe I(V) d'une cellule pérovskite sans impression _____	119
Figure 109. Image MEB, en partie colorisé numériquement, d'une cellule pérovskite vue en coupe _____	121
Figure 110. Courbe I(V) et ajustement numérique de trois cellules pérovskite avec compression _____	122
Figure 111. Photographie d'une cellule pérovskite structurée. Les irisations vert-bleu sont dues à la structuration de la pérovskite _____	123
Figure 112. Simulation de l'absorption et du $J_{sc}$ en fonction de la profondeur de structuration et la période du CP124 _____	124
Figure 113. Schéma 3D des paramètres du MAPI optimisés pour une cellule photovoltaïque grâce à la simulation _____	124
Figure 114. Modélisation de l'absorption et du $J_{sc}$ d'une couche de pérovskite avec et sans cristal photonique (CP) _____	125
Figure 115. Schéma du montage expérimental de photoluminescence _____	126
Figure 116. Courbe de photoluminescence d'une couche de pérovskite non structurée. _____	126
Figure 117. a) Spectre de photoluminescence expérimental ; b) Spectre de photoluminescence simulé. Les deux spectres sont effectués pour un cristal photonique de MAPI de période 520 nm, profondeur de structuration de 200 nm et diamètre des trous de 470 nm. L'épaisseur totale de la couche de pérovskite est de 430 nm. Les traits verticaux sont des artefacts de mesure, qui ont tendance à s'atténuer lorsque l'on ouvre la fente d'entrée du spectromètre, mais la réponse est alors moins précise. _____	127
Figure 118. a) Spectre de photoluminescence expérimental de ITO / TiO <sub>2</sub> / MAPI / Spiro-OMeTAD ; b) Spectre de photoluminescence expérimental de ITO / TiO <sub>2</sub> / MAPI / Spiro-OMeTAD / Or. Les deux spectres représentent la photoluminescence du cristal photonique de MAPI de période 480 nm, profondeur de structuration de 100 nm et diamètre des trous de 270 nm. L'épaisseur totale de la couche de pérovskite est de 324 nm. Les deux spectres sont effectués sur le même échantillon à des endroits différents. _____	128
Figure 119. Image FIB, en partie colorisée numériquement, d'une cross-section d'une cellule pérovskite avec structure _____	129
Figure 120. Image FIB d'une cross-section d'une cellule pérovskite avec structure. Des discontinuités sont visibles dans la couche de pérovskite. _____	129
Figure 121. Courbe I(V) d'une cellule pérovskite avec structure _____	130

# Liste des tableaux

Tableau 1. Les différentes molécules correspondantes aux différentes familles de pérovskite	24
Tableau 2. Les différents composés des pérovskites les plus répandues dans le domaine du photovoltaïque [7]–[10]	24
Tableau 3. Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [28]–[31], [33], [35], [39]–[51]	29
Tableau 4. Valeurs typiques du $J_{sc}$ , $V_{oc}$ , $FF$ et rendement d'une cellule silicium et d'une cellule pérovskite [109]–[112]	39
Tableau 5. Paramètres du dépôt à la tournette [173]	56
Tableau 6. Quantités et propriétés des précurseurs et solvant utilisés pour cette thèse	60
Tableau 7. Synthèse du nombre de trous ainsi que leurs surfaces, et le taux de recouvrement de chaque couche en fonction de la durée d'ajout du toluène	65
Tableau 8. Paramètres optimisés du dépôt de pérovskite en boîte à gants	70
Tableau 9. Les différentes étapes de gravure pour transférer les motifs dans le silicium. Les temps sont à adapter en fonction de la profondeur de gravure voulue	82
Tableau 10. Les différentes caractéristiques des structures pour la pérovskite et pour le moule, mesurées par AFM	93
Tableau 11. Caractéristiques principales des substrats de cellule pérovskite Ossila [200]	104
Tableau 12. Quantités des précurseurs et solvants utilisés pour la préparation de Spiro-OMeTAD	106
Tableau 13. Valeurs expérimentales moyennes et théoriques du $V_{oc}$ , $J_{sc}$ et $FF$ des cellules MAPI [109]–[112]	117
Tableau 14. Report de différentes valeurs de résistance série et parallèle de cellules pérovskite	118
Tableau 15. Comparaison du $J_{sc}$ , du $V_{oc}$ , du $FF$ , du rendement, de la résistance série et de la résistance parallèle de la meilleure cellule sans compression, avec compression et structurée	119
Tableau 16. Comparaison du $FF$ , du $J_{sc}$ , du $V_{oc}$ , du rendement, de la résistance parallèle et de la résistance série de trois cellules pérovskite avec compression	122



# Introduction

La croissance de la population mondiale demande un besoin constant d'énergie pour satisfaire la demande. En ajoutant un développement de l'industrie, de l'agriculture ou des moyens de transports, la consommation énergétique reste l'un des problèmes majeurs de notre société. En représentant 80 % de la consommation énergétique mondiale, les énergies fossiles (pétrole, charbon ou gaz naturel) sont responsables d'une grande partie des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Afin de réduire ces émissions, des solutions de productions d'énergie renouvelable non polluante ont vu le jour. On retrouve parmi elles, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, les bioénergies, ou le photovoltaïque. Ce dernier voit une importante hausse de sa production annuelle et prend une part croissante parmi les énergies renouvelables.

Une cellule solaire est composée d'un semi-conducteur qui convertit l'énergie lumineuse en électricité. Technologie mature, ce sont actuellement les panneaux solaires en silicium qui sont les plus représentés avec plus de 95 % de part de marché, mais on compte de nombreux matériaux compatibles avec l'effet photovoltaïque, comme le GaAs, les cellules organiques ou depuis quelques années les pérovskites. Ces dernières ont l'avantage d'avoir un gap direct, et donc un fort coefficient d'absorption, ce qui autorise leurs utilisations dans les cellules couches minces (épaisseur du semi-conducteur inférieur à une dizaine de micromètres). De plus, il existe de nombreuses méthodes de dépôts simple pour ces matériaux parmi lesquels le dépôt par centrifugation. Ces avantages font des pérovskites un acteur prometteur dans le domaine du photovoltaïque puisque synonyme de faible coût. La première démonstration fonctionnelle d'une cellule pérovskite eu lieu en 2006. Et c'est en 2011, après qu'une cellule pérovskite eut atteint 6,5 % de rendement, que l'engouement autour de ce matériau prit. En 2020, le rendement record d'une cellule pérovskite est de 25 %, s'approchant alors des rendements des cellules silicium. Cependant, il reste de nombreuses recherches à mener avant l'industrialisation de ces cellules, et notamment autour de la stabilité, qui est loin d'atteindre celle des cellules silicium. Des études sont également menées autour de l'amélioration du rendement de conversion.

Dans cette thèse, nous avons choisi de nous concentrer sur l'amélioration de l'absorption des photons dans une cellule pérovskite à faible épaisseur. En effet, avec des longueurs de diffusion des porteurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, la récupération de ceux-ci est plus efficace lorsque la couche de pérovskite est proche des 100 nm. Cependant, l'absorption de la couche n'est alors pas totale. Pour augmenter cette absorption, nous avons fait le choix d'intégrer un cristal photonique (CP) dans la couche de pérovskite d'une cellule photovoltaïque. En effet, les CP sont un moyen d'améliorer la collecte et le piégeage de la lumière pour augmenter l'absorption. Ils sont aisément intégrables aux cellules pérovskite puisque la couche active a une épaisseur proche des longueurs d'ondes de la lumière visible. Pour réaliser cette intégration, nous souhaitons développer la structuration de pérovskite par nanoimpression au laboratoire. Cette technique permet de structurer un matériau suivant la forme inversée d'un moule. Le procédé est alors simple et rapide puisqu'il ne nécessite pas de lithographie ou de gravure lors du transfert du motif. De plus il est possible de réaliser un grand nombre d'échantillon avec le même moule. En choisissant de réaliser le cristal photonique directement dans la couche de pérovskite,

on accroît l'efficacité du CP et on évite l'ajout d'une couche supplémentaire qui ajouterait de possibles pertes additionnelles.

Dans le premier chapitre, nous exposerons les différentes propriétés de la pérovskite, et expliquerons le fonctionnement des cellules solaires de type silicium et pérovskite. Pour finir nous présenterons le principe des cristaux photoniques et de la nanoimpression.

Le deuxième chapitre parlera du développement et de l'optimisation du dépôt par centrifugation (*spin coating*) de pérovskite. De plus, ce chapitre présentera également la technique d'élaboration d'une pérovskite adaptée à la nanoimpression.

Dans le chapitre 3, nous présenterons les étapes de développement de la nanoimpression de pérovskite. Nous verrons que ce procédé permet de structurer la pérovskite suivant la forme inversée d'un moule pour obtenir un cristal photonique de pérovskite.

Pour finir, le chapitre 4 sera dédié aux cellules pérovskites. Les étapes de réalisation d'une cellule solaire pérovskite y seront présentées. En incluant dans ces étapes le procédé de nanoimpression, des cellules pérovskite intégrant un cristal photonique seront exposées, validant la faisabilité du projet.

# Chapitre 1.

## La pérovskite pour le photovoltaïque

En seulement quelques années, les pérovskites halogénées ont su devenir des candidats prometteurs pour le photovoltaïque. Du fait de propriétés typiques, il est possible, pour une cellule pérovskite, de se rapprocher des rendements de conversion des cellules silicium, technologie mature et la plus répandue. Ce premier chapitre introduit le contexte et les objectifs de cette thèse. Après avoir rappelé les différentes propriétés de la pérovskite, nous exposerons les différentes techniques de dépôt de ce matériau. Par la suite, nous présenterons le fonctionnement des cellules photovoltaïques, par le biais des cellules silicium et des cellules pérovskite. Pour finir, nous introduirons le piégeage de la lumière et son exploitation dans une cellule solaire.

### 1. Le matériau pérovskite

Le matériau pérovskite fut découvert en 1839 sous la forme  $\text{CaTiO}_3$ , mais il fallut attendre les années 2000 pour une première démonstration de cellule photovoltaïque pérovskite. Kojima et al. utilisèrent du  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  sur du  $\text{TiO}_2$  nanoporeux en se basant sur une cellule Grätzel (ou cellule solaire à pigment photosensible) [1], et obtinrent un rendement de conversion de 2,2 % [2]. A partir de là, l'engouement pour les pérovskites dans le solaire monta en flèche. Il faut dire que la pérovskite présente de nombreux avantages : excellentes propriétés optoélectroniques, faibles coûts des matières premières, bande interdite ajustable et vaste éventail de techniques de dépôt [3].

#### 1.1. Structure cristallographique de la pérovskite

D'une manière générale, le matériau pérovskite est un matériau présentant la même structure que le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ), c'est-à-dire quatre octaèdres  $\text{BX}_6$  qui entourent un cation A et de formule chimique  $\text{ABX}_3$  (voir Figure 1). Il est décomposé en deux groupes : les pérovskites inorganiques, qui sont sous forme d'oxydes, et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou hybrides (organiques-inorganiques) [4]–[6]. On peut voir dans le Tableau 1 les différents composés pour chacune des pérovskites.

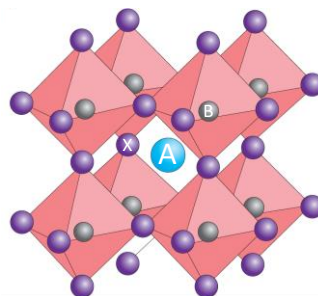


Figure 1. Représentation de la structure de la pérovskite



	Oxydes	Halogénées inorganiques	Halogénées hybrides
A	Cation divalent ( $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , ...)	Métal alcalin monovalent ( $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , ...)	Petite molécule organique (MA (méthylammonium), FA (formamidinium), ...)
B	Cation métallique ( $Ti^{4+}$ , $Si^{4+}$ , $Sn^{4+}$ , ...)	Métal ionique divalent ( $Pb^{2+}$ ou $Sn^{2+}$ )	
X	Oxygène		

Tableau 1. Les différentes molécules correspondantes aux différentes familles de pérovskite

Dans le domaine du photovoltaïque, les pérovskites hybrides halogénées ont suscité un grand engouement puisque ce sont celles qui ont donné les meilleures performances de conversion. Les premières cellules certifiées étaient d'ailleurs composées de pérovskite ayant pour formule chimique  $CH_3NH_3PbI_3$  (ou MAPI). Les différents composés fréquemment utilisés dans le domaine du solaire sont donnés dans le Tableau 2 [7]–[10]. Les formules les plus répandues sont le FAPI, le MAPBr, le MASnCl ou le  $CsPbX_3$ . En général, le chlore est souvent associé à l'iode (MAPI-Cl). De même, de nombreuses cellules sont créées à partir de pérovskites mixtes, qui contiennent un mélange de plusieurs cations et anions afin de tirer les bénéfices de chacun des composés, comme on peut le voir sur la Figure 2. Dans la suite nous discuterons majoritairement des propriétés du MAPI, puisque c'est la pérovskite choisie pour cette thèse.

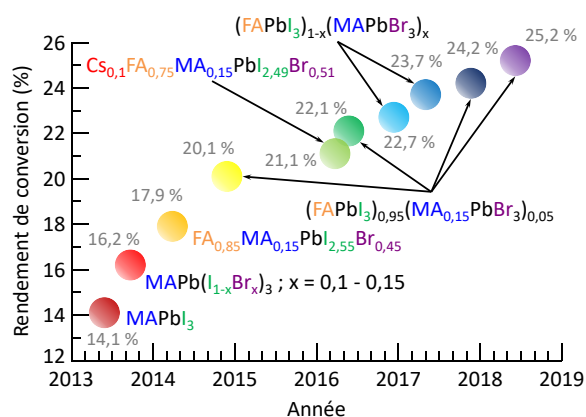


Figure 2. Graphique de progression des rendements des cellules solaires pérovskite certifiées par le NREL avec la spécificité des pérovskites qui les composent [7]

	A	B	X
Composés	MA ; FA ; Cs	$Pb^{2+}$ ; $Sn^{2+}$	$Cl^-$ ; $Br^-$ ; $I^-$

Tableau 2. Les différents composés des pérovskites les plus répandues dans le domaine du photovoltaïque [7]–[10]

Les pérovskites présentées ci-avant sont des pérovskites 3D, mais il existe aussi des pérovskites 0D, 1D et 2D. Les cas de pérovskites 0D et 1D sont rares. Les pérovskites 2D sont constituées d'une structuration en multi-feuillets comportant des plans d'octaèdres inorganiques séparés par un plan de molécules organiques (voir Figure 3). L'intérêt des pérovskites 2D est limité pour les applications photovoltaïques puisque l'absorption de celles-ci est faible comparé aux pérovskites 3D. De plus, les pérovskites 2D présentent de forts effets de confinement quantique résultant en une forte interaction de porteurs et une grande énergie de liaison d'excitons [11], [12]. Ceci limite la séparation et la collecte des porteurs de charges [13]. C'est donc avec les pérovskites 3D que l'on obtient les meilleures performances pour les cellules photovoltaïques. Le changement de structure entre 2D et 3D est possible en jouant sur la stœchiométrie des parties organiques et inorganiques. La formule de Ruddlesden-Popper permet de décrire la configuration cristalline des pérovskites hybrides :  $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}B_nX_{3m+1}$  [14], [15]. Les différentes

configurations cristallographiques sont visibles sur la Figure 3. Pour une faible valeur de  $m$ , on obtient une structure 2D. Les  $m$  feuillets inorganiques sont alors séparés d'un feuillet organique. Lorsque  $m$  tend vers l'infini, la pérovskite est de structure 3D. Cependant, malgré ses nombreux avantages pour le photovoltaïque, la pérovskite 3D reste moins stable chimiquement que la pérovskite 2D [16].

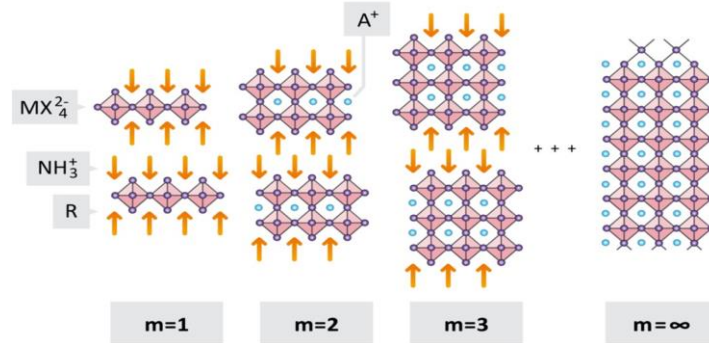


Figure 3. Configuration cristalline des pérovskites hybrides en fonction de la valeur de  $m$

La stabilité cristallographique est influencée par les éléments constituant la pérovskite, et est définie par un facteur de tolérance  $t$  ou facteur de Goldschmidt (1926), dépendant de l'encombrement des différents ions de la molécule [17]. On définit  $t$  suivant l'équation (1):

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

Avec  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_X$  les rayons des ions correspondant respectivement à A, B et X. Ce facteur  $t$  est généralement compris entre 0,81 et 1,11 pour une pérovskite halogénée [18]. Ces dernières ont, en général, une structure cristallographique cubique pour  $0,89 < t < 1$ . Pour  $t < 0,89$ , la structure cristallographique est tétragonale ou orthorhombique. C'est le cas du MAPI qui a un  $t = 0,83$  [3]. Il est également possible de modifier la structure cristallographique de la pérovskite en augmentant ou en diminuant la température, du fait d'un mouvement de rotation du cation organique. En fonction de la composition de la pérovskite, les valeurs de températures des transitions de phases vont différer. Par exemple, la température de transition de la phase tétragonale à cubique du MAPI se situe à une température comprise entre 54°C et 57°C [19].

## 1.2. Structure morphologique de la pérovskite

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques dans leur application classique, la pérovskite 3D n'est pas monocristalline. Elle va cristalliser sous forme de microcristaux. En général, pour un dépôt par tournette de MAPI à partir de solution liquide (voir section 2.1.1), la taille des grains obtenus se situe entre 200 nm et plusieurs micromètres (voir Figure 4) [20], [21]. Il ne semble pas exister de structure ordonnée lors de la création des cristaux, et les grains ont des formes différentes (voir Figure 4). Dans tous les cas, la taille et la forme des cristaux dépendent finement des conditions d'élaboration, incluant l'utilisateur, ainsi que des précurseurs utilisés. La cristallinité est, par exemple, améliorée avec l'ajout de chlore dans la solution de pérovskite. La taille des grains est alors largement augmentée [20].

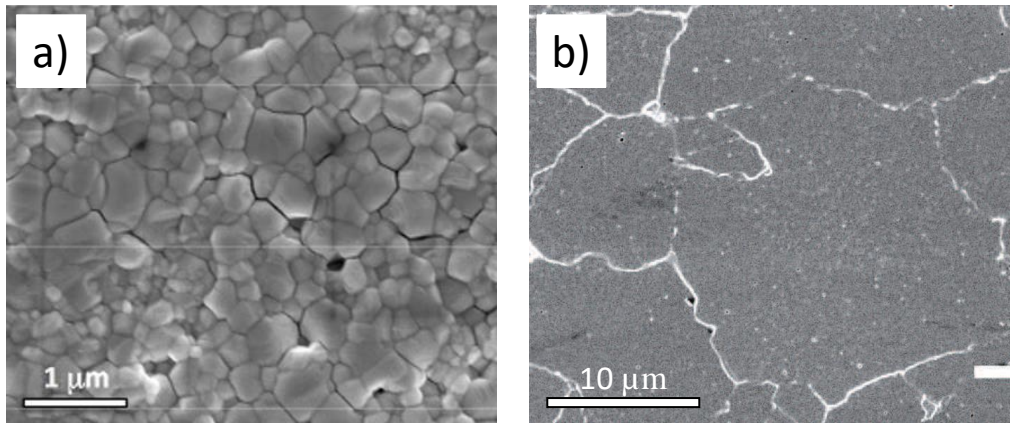
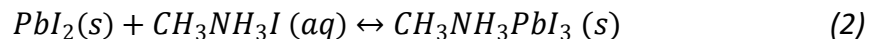


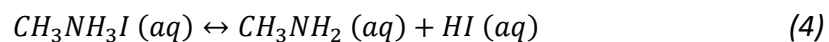
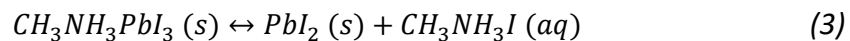
Figure 4. Images MEB de couches de pérovskite MAPI déposée sur  $TiO_2$ , a) [20] ; b) [21]

### 1.3. Stabilité de la pérovskite

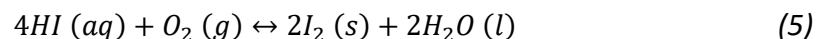
Une des causes quant à la variation de la qualité cristalline de la pérovskite lors du dépôt est la dégradation de celle-ci dans l'air ambiant. En effet, la pérovskite est extrêmement sensible à l'humidité et à l'oxygène. La réaction (2) qui se produit entre les précurseurs lors de la cristallisation est une réaction réversible. La réaction s'inverse lorsque la pérovskite subit l'une des cinq principales sources de dégradation : l'humidité, l'oxygène, les UV, les solvants et la température [22].



Dans un milieu humide (taux d'humidité supérieur à 30 %), la pérovskite est susceptible de se dégrader avant sa cristallisation, probablement en raison de la haute hygroscopicité du cation méthylammonium [22]. L'ion  $CH_3NH_3^+$  se recombine avec l'iode pour former un sel de  $PbI_2$  et une phase aqueuse de MAI (3). Le MAI se décompose ensuite en  $CH_3NH_2$  et HI (4).



L'iodure d'hydrogène formée peut alors réagir avec l'oxygène pour former du  $I_2$  et de l'eau (5), ou réagir sous l'action des UV pour former du  $I_2$  et du dihydrogène (6):



Cette sensibilité à l'environnement fait que les chercheurs travaillent majoritairement sous boîte à gants, pour avoir un contrôle sur la concentration d'eau et d'oxygène. Certaines pérovskites sont aussi moins stables que d'autres. Le MAPI est ainsi moins stable que le  $MAP(I_{1-x}Br_x)$  [23].

Un contrôle précis de la température de la couche, spécialement lors d'un recuit, est aussi nécessaire pour une bonne cristallisation. Alors qu'une température trop basse ne permet pas une cristallisation complète de la pérovskite, un recuit au-delà de  $100^\circ C$  peut provoquer une production de phases secondaires de  $PbI_2$  [24].

Il est également question d'une réaction entre la pérovskite et les matériaux utilisés pour les cellules solaires. Que ce soit directement, ou sous l'action d'UV. Ces effets seront abordés dans la section 3.3.3.

## 1.4. Propriétés opto-électroniques

### 1.4.1. Propriétés optiques

Les pérovskites possèdent des propriétés qui en font des candidats appropriés pour les applications photovoltaïques. Outre leur gap direct [25], et leur quasi-absence de défauts dans le gap [26], leur coefficient d'absorption est très élevé (quelques  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  à une longueur d'onde de 550 nm [27], [28]). Cette grande absorption, comparée à celle du silicium cristallin (voir Figure 5), permet ainsi de réduire l'épaisseur de couche nécessaire de pérovskite à environ 500 nm pour une absorption quasi complète [22]. Les porteurs de charges photogénérées sont alors plus facilement collectés du fait de la plus faible distance à parcourir.

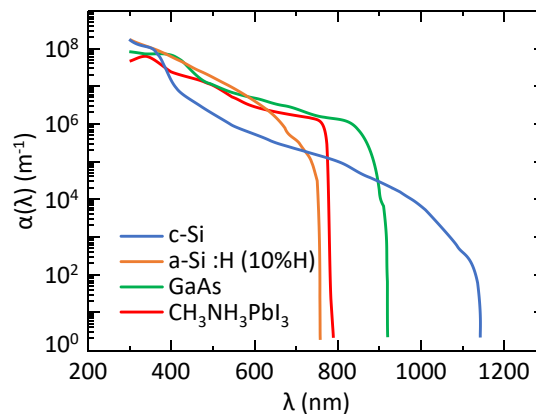


Figure 5. Courbe d'absorption des matériaux : c-Si, a-Si : H (10%H), GaAs et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [28]

Les pérovskites ont l'avantage d'avoir un gap ajustable suivant les cations ou anions utilisés (voir Figure 6.a). Par exemple, le gap du MAPI se situe à 1,57 eV. Mais lorsque l'on remplace le méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) par du formamidinium ( $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ), le gap diminue à 1,48 eV [29]. En combinant deux anions, il est également possible d'obtenir une variation de l'énergie de gap de manière continue en fonction du ratio  $y$  de ces anions. Pour  $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$ , Eperon et al. obtiennent une variation qui va de 1,48 eV à 2,23 eV (Figure 6.b) [29].

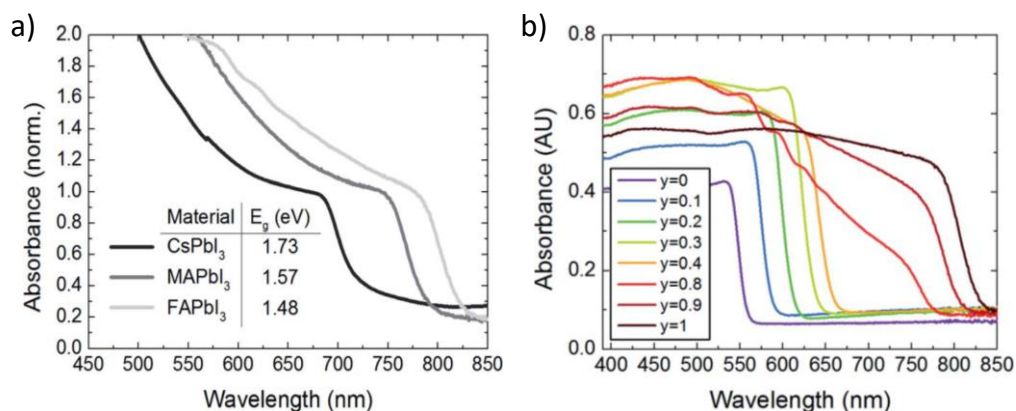


Figure 6. a) Courbes d'absorption de différentes pérovskites (MAPI, FAPI, CsPI); b) Courbes d'absorption de  $\text{FAPbI}_y\text{Br}_{3-y}$  en fonction du ratio  $y$  [29]

### 1.4.2. Propriétés électroniques

Comme pour les propriétés optiques, il est possible de modifier les propriétés électriques de la pérovskite en changeant sa composition. Ces propriétés électriques sont également modifiées en fonction de la méthode de synthèse de la pérovskite et du mode d'élaboration de la couche. C'est pour cela que nous pouvons retrouver plusieurs valeurs de mobilité ou de longueur de diffusion différentes dans la littérature.

Concernant la longueur de diffusion, on la définit comme étant la relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et le temps de vie des porteurs  $\tau$  (équation (7)) :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (7)$$

La longueur de diffusion des électrons et des trous est une caractéristique importante dans le domaine du photovoltaïque puisqu'elle va entrer en jeu dans le choix de l'épaisseur de la couche active. Dans le cas du silicium, la longueur de diffusion est de quelques centaines de micromètres [30]. Pour la pérovskite, les longueurs de diffusion des porteurs sont très inférieures à celles du silicium. Des longueurs de diffusion de l'ordre de 100 nm pour les trous et les électrons ont été mesurées par photoluminescence sur une couche de MAPI d'épaisseur 180 nm, mais jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  pour des couches minces de  $\text{MAPI}_{3-x}\text{Cl}_x$  d'épaisseur 270 nm [31]. On voit ici le rôle que peut jouer l'ion chlorure sur la structure finale de la pérovskite, en facilitant une meilleure cristallisation et homogénéité dans la couche de MAPI-Cl. La longueur de diffusion du MAPI reste donc limitée, et loin des propriétés du silicium. Il est donc préférable d'avoir des couches de pérovskite de l'ordre de la centaine de nanomètre pour optimiser les propriétés électriques.

Expérimentalement, la mobilité des électrons varie autour de  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [32], [33]. Celle des trous se situe aux alentours de  $8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [32], [33]. Cela coïncide avec le calcul théorique effectué par Motta et al. qui estiment entre 5 et  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  la mobilité des électrons et entre 1 et  $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  la mobilité des trous [34]. Ces valeurs de mobilités se situent dans le haut de la gamme des matériaux organiques qui oscillent entre  $10^{-4}$  et  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [35], [36]. Cela s'explique par le fait que les porteurs libres ont de faibles masses effectives ( $m_e^* = 0,23m_0$  et  $m_h^* = 0,29m_0$ ) [37]. De plus, les excitons générés après photoexcitation se dissocient en porteurs libres en seulement 2 ps [33] grâce à leurs faibles énergies de liaison (aux alentours de 16 meV) [38]. Toutefois, les valeurs de mobilités de la pérovskite restent très éloignées de celles du silicium ( $1,43 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les électrons et  $4,27 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les trous [39], [40]). Par ailleurs, comme les valeurs de mobilités des électrons et des trous sont proches, les pérovskites 3D peuvent être utilisées comme transporteurs de trous ou d'électrons (voir section 3.3.3). Ce caractère ambipolaire leur donne un avantage dans le domaine du solaire puisqu'avec ces valeurs de mobilités assez élevées, il est possible de réaliser des cellules de structure planaire.

L'examen des propriétés des pérovskites nous amène à conclure que c'est un matériau bien adapté pour les applications photovoltaïques car il est doté d'une bonne absorption optique, ainsi que d'un gap ajustable. De plus, les porteurs ont une relativement bonne mobilité et longueur de diffusion par rapport aux semiconducteurs organiques (voir Tableau 3), ce qui permet

une meilleure récupération des charges. Le Tableau 3 compare les différentes propriétés optiques et électriques pertinentes pour la conversion photovoltaïque des matériaux les plus communément utilisés.

	Gap (eV)	Plage de variation du coefficient d'absorption entre 200 et 700 nm (cm <sup>-1</sup> )	Mobilité des porteurs (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Longueur de diffusion (μm)
MAPI	1,57	10 <sup>4</sup> – 5.10 <sup>5</sup>	10	0,1
Pérovskite	Ajustable	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>	Jusqu'à 2000	Jusqu'à 100
Si	1,1	10 <sup>3</sup> – 2.10 <sup>6</sup>	1430 (électrons) – 427 (trous)	1 à 20 (trous) – 30 à 300 (électrons)
CIGS	1,1	10 <sup>4</sup> – 6.10 <sup>5</sup>	< 10	1,5
GaAs	1,4	10 <sup>4</sup> – 2.10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>3</sup>	30 à 50 (trous) – 10 (électrons)
CdTe	1,5	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>6</sup>	10	1,75
Organique	1,4 – 3,0	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>	10 <sup>-4</sup> à 10	0,01

Tableau 3. Propriétés physiques des matériaux les plus communs pour le photovoltaïque [28]–[31], [33], [35], [39]–[51]

## 2. Procédé de dépôt des pérovskites

Il y a souvent corrélation entre la qualité de la couche absorbante et les performances des cellules photovoltaïques. Il y a donc intérêt à obtenir une couche de pérovskite de haute qualité, en contrôlant sa morphologie et sa cristallinité. Ces éléments dépendent, entre autres, de la méthode de dépôt, de la composition du précurseur ou de l'atmosphère de dépôt. Différentes techniques sont utilisées pour le dépôt des pérovskites.

### 2.1. Techniques en solution

Cette famille de techniques, qui présente l'avantage d'être facile d'utilisation et peu coûteuse, ce qui en fait la plus répandue, peut nécessiter une ou plusieurs étapes. Notons par ailleurs que les techniques en solution sont privilégiées pour l'architecture mésoporeuse de cellules photovoltaïques (voir 3.3.2.a.), car la pérovskite pénètre plus facilement dans les espaces entre les pores [22]. Trois méthodes se distinguent : le *spin coating*, le *dip coating* et le *hot casting*. Ces trois techniques sont le plus souvent mises en œuvre en boîte à gants pour les raisons évoquées dans la section 1.3.

#### 2.1.1. Spin coating

Les précurseurs de la pérovskite sont dissous dans un solvant assez volatile, en général le N, N-DiMéthylFormamide (DMF), le DiMéthylSulfOxyde (DMSO), le DiMéthyl Acetamide (DMA) ou le Gamma-Butyrolactone (GBL). Cette solution est ensuite déposée sur un substrat nettoyé et traité, préalablement placé sur une tournette. La force centrifuge liée à la rotation du support permet d'étaler la solution, en même temps qu'une partie du solvant s'évapore. Cette évaporation cause une sursaturation dans la solution et un début de formation de cristaux de pérovskite.

Un recuit, à température inférieure à 100°C pour ne pas abimer la pérovskite, est effectué après l'étape de *spin coating* pour évaporer le reste du solvant et terminer la sursaturation. Le procédé est décrit Figure 7. La pérovskite est formée par auto-organisation [36].

Cette technique permet la formation de couches minces (couche d'épaisseur inférieure au micromètre). Cependant le contrôle de la morphologie du film reste difficile. La surface comporte régulièrement des trous, et les grains sont de forme variable et la plupart du temps inférieurs au micromètre. Une optimisation du choix et des ratios des précurseurs et solvants utilisés permet cependant une amélioration de la couche en supprimant les trous [52].

On peut par ailleurs améliorer la qualité du dépôt en ajoutant un solvant polaire en cours de dépôt, ce qui va accélérer la cristallisation du film. Cet ajout de solvant conduit à une amélioration des propriétés de la nucléation des cristallites de pérovskites ainsi que les propriétés générales du film [53]. Selon Jeon et al. l'ajout de toluène entraîne par exemple un blocage des constituants précurseurs par l'élimination du solvant DMSO en excès, et une formation rapide de la phase MAI-PbI<sub>2</sub>-DMSO en laissant une couche uniforme et transparente. Le recuit permet d'obtenir une texture polycristalline compacte avec des grains jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres [53].

Un dépôt par *spin coating* en deux étapes est aussi possible pour obtenir un film homogène sans trous [54]. Il consiste à déposer en premier lieu le précurseur PbI<sub>2</sub>, dissous dans le DMF, qui va cristalliser en feuillets 2D. Par la suite, le cation organique, dissout dans de l'IsoPropanol Anhydre (IPA), est placé sur le PbI<sub>2</sub> et grâce à l'étape de *spin coating*, va s'infiltrer pour former la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (voir Figure 7).

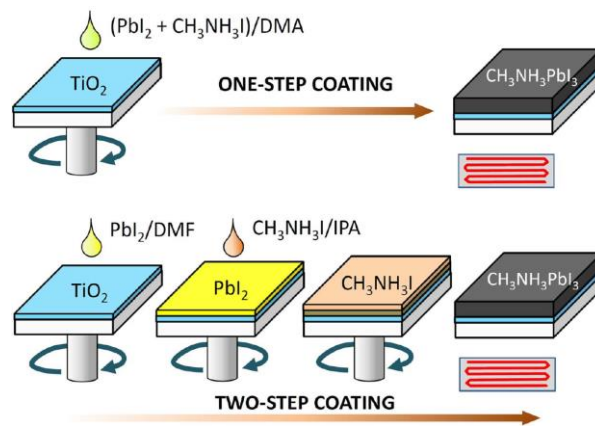


Figure 7. Procédé de dépôt à la tournette : 1 étape, et 2 étapes, pour obtenir un film de pérovskite MAPI [54]

### 2.1.2. Dip coating

Le *dip coating* ressemble au *spin coating* à deux étapes. En effet, la deuxième étape de *spin coating* est remplacée par une immersion du substrat et du film de PbI<sub>2</sub> dans une solution de MAI, et est suivi d'un recuit, conduisant à la formation de MAPI. Le choix du solvant pour la solution est critique, il ne faut pas qu'il dégrade le film organique, ou empêche la formation de la pérovskite, tout en dissolvant le sel organique. L'avantage de cette technique est de former une couche uniforme et lisse de pérovskite [55]. Cependant, la diminution de la rugosité va de pair avec la diminution de la taille des grains. De plus, lorsque le film de PbI<sub>2</sub> est plongé dans la solution de MAI, il y a une réaction entre l'halogénure de plomb et des molécules de surface, qui

forme une couche dense et qui empêche la pénétration du MAI en profondeur, entraînant une conversion incomplète du composé de pérovskite [56].

### 2.1.3. Hot casting

Plus récemment, une nouvelle technique, dénommée *hot casting*, est apparue [57]. Les pré-curseurs en solution sont préalablement chauffés à 70°C et déposés par *spin coating* sur un substrat chauffé pendant toute la durée du dépôt à des températures allant jusqu'à 190°C. Puis un refroidissement sur verre est opéré, comme on peut le voir Figure 8. Par ce procédé, la pérovskite forme des grains cristallins de taille millimétrique. Pour obtenir cette taille de grain, la pérovskite doit cristalliser immédiatement et de manière continue. En plus d'être à haute température, la solution de pérovskite est en excès de solvant, ce qui la laisse cristalliser durant tout le *spin coating*. Un solvant à haut point d'ébullition est donc conseillé pour laisser du temps aux cristaux de croître.

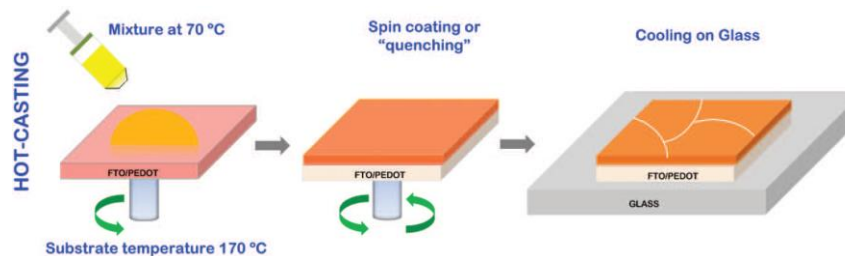


Figure 8. Procédé de dépôt par hot-casting pour obtenir un film de pérovskite [57]

## 2.2. Techniques en phase gazeuse

Les techniques de dépôt mis en œuvre ici consistent à exposer le substrat à un ou plusieurs composés volatiles dans une enceinte, le plus souvent sous vide. Ce ou ces composés vont venir se déposer sur l'échantillon, et peuvent réagir entre eux ou avec le précurseur déjà présent sur le substrat. Il s'agit donc de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou de dépôt physique en phase vapeur (PVD) s'il n'y a pas de réactions entre les précurseurs.

### 2.2.1. Evaporation sous vide

Le dépôt de pérovskite s'effectue dans une enceinte sous vide d'environ  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar. Deux sources sont présentes pour co-évaporer, en chauffant, les précurseurs organique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  et inorganique  $\text{PbI}_2$ , permettant de former une couche plane uniforme sur le substrat (voir Figure 9). Cette technique lente, présente l'avantage d'obtenir un recouvrement total de la surface, des grains mieux définis, un contrôle de l'épaisseur et une faible rugosité [58]. Cependant, elle s'effectue à haute température (350°C) et il est compliqué de l'utiliser pour une autre composition que le MAPI.



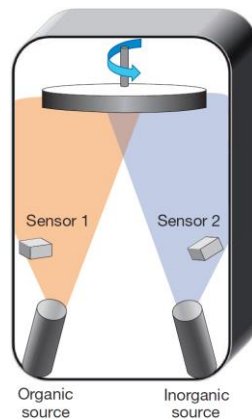


Figure 9. Procédé de dépôt par évaporation pour obtenir un film de pérovskite [58]

### 2.2.2. Techniques hybrides d'évaporation

Développée par Chen et al, cette technique consiste en un mélange de dépôt à la tournette et d'évaporation sous vide [59]. Une couche de  $\text{PbI}_2$  est déposée par *spin coating* en premier, puis dans un second temps, le  $\text{PbI}_2$  est mis à réagir avec de la vapeur de MAI. Les grains obtenus sont de l'ordre du micron et avec une faible rugosité. Le procédé est moins coûteux qu'une technique d'évaporation sous vide. Un procédé hautement stable et évolutif a aussi été proposé à partir de la technique hybride en remplaçant le  $\text{PbI}_2$  avec du  $\text{PbCl}_2$ , et en utilisant ensuite la méthode de dépôt chimique en phase vapeur pour obtenir le film de pérovskite [60]. Cependant, les méthodes d'évaporation restent coûteuses.

De nombreuses autres techniques hybrides ou en phase gazeuse ont été développées mais elles requièrent des équipements complexes [61]–[66].

## 2.3. Autres techniques

Sutherland et al. ont utilisé la technique de l'Atomic Layer Deposition (ALD) [67]. Ils déposent une première couche de  $\text{PbS}$  par ALD, qu'ils exposent ensuite au gaz diiode  $\text{I}_2$  pour transformer la couche en  $\text{PbI}_2$ . Pour obtenir le  $\text{MAPbI}_3$ , ils plongent leur substrat dans du MAI. Ils obtiennent des grains de 150 nm pour une épaisseur de 75 nm. Cette technique leur permet d'observer un impressionnant coefficient d'absorption ( $3200 \text{ cm}^{-1}$ ) à 785 nm.

Pour finir, le MIP (Microwave Irradiation Process) [68] a été employé par Cao et al. en 2016 pour la pérovskite [69]. La technique de dépôt est connue, puisqu'il s'agit de *spin coating* en une étape, cependant la méthode de recuit est différente. Effectivement, le substrat est placé dans un bac en Teflon et mis au four à micro-ondes (160 W) pendant quelques minutes. La couche de pérovskite se forme très rapidement puisque le solvant est évaporé directement. On peut alors contrôler la cristallisation du MAPI en modifiant la puissance et le temps des irradiations aux micro-ondes. Ce procédé est beaucoup moins gourmand en énergie et en temps qu'un procédé de recuit normal.

Il existe de nombreuses méthodes de dépôt de pérovskite. Le dépôt à la tournette permet la formation de couche mince, et une amélioration de la couche est possible en réalisant le dépôt en deux étapes. Les techniques d'évaporation permettent un contrôle de l'épaisseur, une faible

rugosité, et des grains mieux définis qui ont une taille supérieure au micron. Pourtant la technique de dépôt en solution de *spin coating* reste la plus répandue, car la plus simple d'utilisation. C'est d'ailleurs cette technique qui a été choisie dans le cadre de cette thèse.

## 3. Les cellules photovoltaïques

### 3.1. L'effet photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques exploitent l'énergie solaire pour produire de l'électricité. Pour cela, un matériau, dit absorbeur, va absorber puis convertir les photons du soleil en paires électrons-trous. Il faut donc un matériau qui absorbe les photons et ayant deux niveaux d'énergie. Les semi-conducteurs sont donc appropriés car l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction peut correspondre à l'énergie des photons du soleil. Une structure de collecte permet ensuite de récupérer les électrons et les trous séparément afin de générer du courant.

### 3.2. Les cellules classiques en silicium

Après la création de paires électrons-trous, il faut extraire séparément et rapidement les porteurs afin d'éviter qu'ils ne se recombinent. Dans une cellule silicium, la séparation des porteurs est basée sur une jonction PN, constituée de silicium dopé N, et de silicium dopé P. Entre ces deux zones, une zone de charge d'espace (ZCE) est générée, où est créé un champ électrique. Ce champ électrique va permettre de séparer les porteurs générés par absorption des photons dans le silicium. Les électrons sont attirés vers la couche N, et les trous vers la couche P, ce qui permet une collecte différenciée des porteurs (voir le diagramme de bande, Figure 10.a, et le schéma d'une cellule en silicium, Figure 10.b).

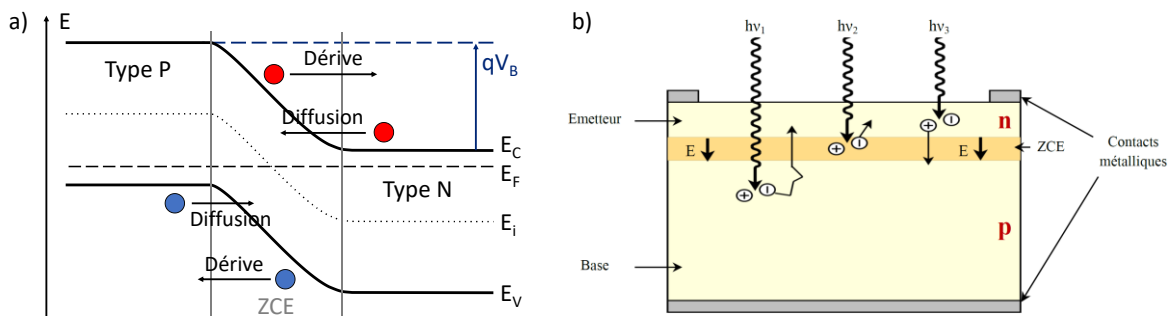


Figure 10. a) Diagramme de bande d'une jonction PN à l'équilibre; b) Structure d'une cellule en silicium et illustration des collectes de charges pour différentes profondeurs de pénétration des photons [70]

Pour les cellules en silicium, de gap 1,12 eV, la limite de rendement de conversion maximale théorique, dite de Shockley-Queisser, est de 33 % [71]. Actuellement, ce rendement ne dépasse pas 26,1 % (sans concentration) ou 27,6 % (sous concentration) en laboratoire [72]. Tandis que pour la production industrielle, le rendement est de l'ordre de 20 %. Ces panneaux photovoltaïques constitués de silicium, représentent plus de 95 % de parts de marché et ont atteint une production d'environ 100 GWp en 2018 [73].

### 3.3. Les cellules pérovskite

#### 3.3.1. Fonctionnement d'une cellule pérovskite

Contrairement aux cellules photovoltaïques (PV) en silicium à jonction PN, la cellule à base de pérovskite repose sur une structure mettant en œuvre des contacts sélectifs. En effet, la séparation des porteurs s'effectue dans les contacts et non dans l'absorbeur comme pour le silicium. Deux contacts sont nécessaires, un type n pour collecter les électrons (*Electron Transport Layer* : ETL), et un type p pour collecter les trous (*Hole Transport Layer* : HTL). L'ensemble de la cellule s'apparente plutôt à une hétérojonction p-i-n (voir Figure 12) [74]. Une fois les paires électrons-trous créées, les charges se dirigent vers leurs collecteurs respectifs. Elles sont ensuite collectées par les deux contacts conducteurs, généralement ITO (Indium Tin Oxide ou oxyde d'indium-étain) coté -, et Au ou Ag coté +, comme on peut le voir Figure 11.

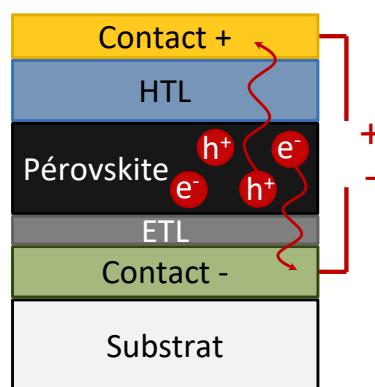


Figure 11. Structure générale d'une cellule solaire pérovskite. Le substrat est ici transparent, et l'éclairage provient de la face arrière

Pour une bonne séparation des charges, il faut que le bord de la bande de conduction de l'ETL soit inférieur à la bande de conduction de la pérovskite. A contrario, le bord de la bande de valence de l'ETL doit, lui, être supérieur à la bande de valence de la pérovskite, comme c'est le cas Figure 12. Ainsi, l'ETL agit comme une barrière à trous, et inversement, l'HTL agit comme une barrière à électrons.

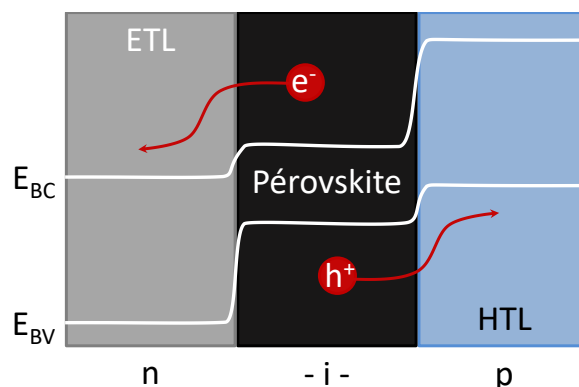


Figure 12. Courbure de bande des niveaux d'énergie pendant la séparation des charges

Parmi les matériaux les plus utilisés pour l'ETL, on retrouve le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ . Ceux-ci sont d'ailleurs également très utilisés pour les cellules solaires à pigment photosensible ou les cellules à hétérojonction [75]. L'HTL, qui permet la collecte et le transport de trous, peut être organique,

tel que la molécule 2,2',7,7'-Tetrakis-(N, N-di-4-methoxyphenylamino) -9,9'-spirobifluorene (ou spiro-OMeTAD) ou le Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) -poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS), ou inorganique comme le NiO, le CuI ou le Cu<sub>2</sub>O [6], [76], [77]. Il existe aussi des matériaux qui peuvent à la fois servir d'ETL et d'HTL, comme le graphène [78]. La structure la plus répandue consiste en un empilement d'ITO/TiO<sub>2</sub>/Pérovskite/Spiro-OMeTAD/Au, voir Figure 13. Ce sont ces différents matériaux que j'ai utilisé pendant ma thèse.

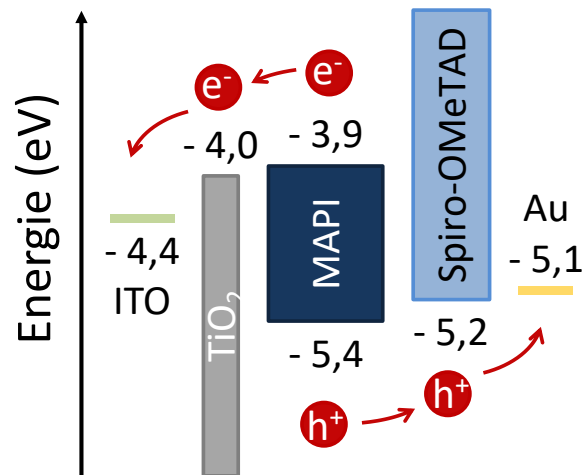


Figure 13. Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule pérovskite, pour les différents matériaux utilisés durant cette thèse

### 3.3.2. Structures des cellules pérovskite

Afin de mettre en place les contacts selectifs pour une cellule pérovskite, deux structures sont disponibles : la mésoporeuse, et la planaire.

#### 3.3.2.a. Structure de collecteur mésoporeux

Les premières cellules de pérovskite découlent directement des *Dye-Sensitized Solar Cell* (DSSC ou cellules Grätzel). La pérovskite était déposée sur du TiO<sub>2</sub> mésoporeux puis recouvert par une solution d'électrolyte organique contenant de l'halogénure de lithium et de l'halogène servant de collecteur de trous. La structure mésoporeuse permet une collecte efficace des électrons car elle réduit leurs parcours nécessaires avant d'être collectés, ce qui est important vu les faibles longueurs de diffusion de la pérovskite (voir section 1.4.2). Le premier rendement de conversion photovoltaïque certifié pour une cellule pérovskite date de 2009, pour une valeur de 3,8 % mais la pérovskite se dissolvait rapidement dans l'électrolyte [79]. En 2011, en diminuant l'épaisseur de la structure mésoporeuse (3,6 μm par rapport à 8-12 μm), le rendement de conversion a été grandement amélioré (6,5 %) [27]. Actuellement, l'épaisseur de la couche de mésoporeux est située autour de 300 nm. Une faible épaisseur améliore la cristallisation de la pérovskite, et permet d'avoir une couche de pérovskite au-dessus du TiO<sub>2</sub>, réduisant les recombinaisons entre porteurs et augmentant leurs vitesses de transfert [80], [81]. En remplaçant l'électrolyte liquide par un collecteur de trous solide, le spiro-OMeTAD, la stabilité des cellules dépassa l'heure [82]. Le design de ces cellules est alors adopté selon cette structure et est visible Figure 14. De type n-i-p au début, on verra par la suite arriver des cellules type p-i-n mésoporeux, que l'on peut voir Figure 14. Le record de rendement en 2019 pour une structure mésoporeuse est de 24,02 % [83]. C'est une structure de type n-i-p composé par du TiO<sub>2</sub>, du FAPbI<sub>3</sub> dopé au MAI et du spiro-OMeTAD.

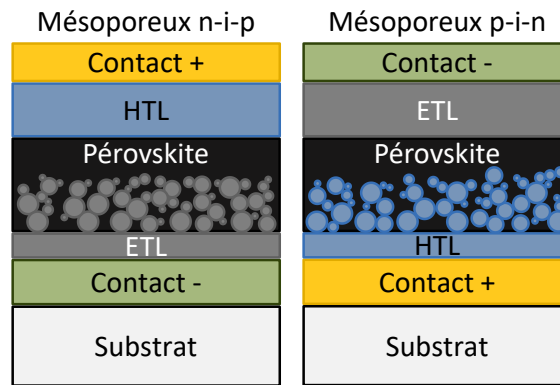


Figure 14. Structure de type mésoporeuse pour les cellules pérovskite n-i-p et p-i-n (l'éclairage est ici en face arrière)

### 3.3.2.b. Structure de collecteur planaire

Il est possible de se passer d'une structure mésoporeuse, car la pérovskite bénéficie à la fois d'une grande absorption dans le visible et d'une longueur de diffusion correcte des porteurs. Ces propriétés permettent donc de fabriquer des cellules d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, tout en collectant un grand nombre de porteurs, et limitant les pertes par photogénération. La structure est alors dite planaire. Cette structure est compatible avec les cellules flexibles [84]. Mais la formation de la pérovskite doit être contrôlée pour avoir une couche uniforme sur l'ETL. Les premiers rendements obtenus étaient faibles, à cause du faible recouvrement de pérovskite sur l'ETL. Des trous dans la couche de l'absorbeur limitaient l'absorption, et créaient un chemin direct entre l'ETL et l'HTL, amenant à des courts-circuits. Plusieurs techniques ont été mises au point pour obtenir une couche de pérovskite homogène et sans trous, notamment l'ingénierie de solvant [53] ou un dépôt en deux étapes [54] (voir section 2.1.1). Avec une structure planaire, l'épaisseur de la couche de pérovskite est un point important. Il faut que la couche soit suffisamment épaisse pour une bonne absorption, tout en limitant la recombinaison en raison des relativement faibles longueurs de diffusion des porteurs. Il a d'ailleurs été montré, par simulation, que le rendement de conversion de la cellule est meilleur lorsque l'épaisseur de la pérovskite est faible puisque la collecte des porteurs est alors optimisée [85]. De la même façon que pour la structure de type mésoporeuse, il existe des cellules planaires type n-i-p ou p-i-n (Figure 15). En 2019, pour une structure planaire, le record est détenu par une cellule de type n-i-p, avec un rendement de conversion de 22,51 % [86]. A noter que le record certifié pour une cellule pérovskite est de 25,2 %, mais l'architecture (planaire ou mésoporeuse) et les composés utilisés ne sont pas encore connus [87].

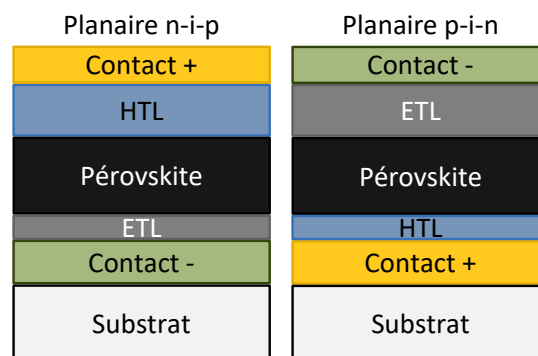


Figure 15. Structure de type planaire pour les cellules pérovskite n-i-p et p-i-n (l'éclairage est ici en face arrière)

### 3.3.3. Dégradation

Comme nous avons pu le voir dans la section 1.1., le MAPI change de phase lorsqu'il atteint une température de 54°C. Or, la phase cristalline de la pérovskite a une influence sur ses propriétés chimiques et physiques [88], il est donc nécessaire d'étudier l'impact d'un changement de phase sur les rendements ou sur la stabilité. Il en ressort que certaines transitions sont lentes et réversibles, et qu'en général, les cellules retrouvent leurs rendements initiaux après un stockage de plusieurs heures dans le noir [89], [90]. Pourtant, une différence de rendement de 25 % est observée à 80°C, par rapport à une température de référence 20/25°C [91]. Le mouvement ionique dans la pérovskite est aussi à l'origine de dégradation et baisse de rendement, Domanski et al. ont montré que la vitesse de migration des cations est moindre que celle des halogénures [92]. Notons que l'impact des migrations d'ions semble être atténué lors de l'utilisation d'une structure planaire p-i-n [93], [94].

On peut par ailleurs remarquer un vieillissement prématuré des cellules dû à l'environnement. En effet, la pérovskite est sensible à l'humidité et sa stabilité peut décroître rapidement. Il a également été démontré que la réaction irréversible,  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{I}$  peut se produire, ce qui se traduit par une baisse notable de la durée de vie de la cellule. On peut d'ailleurs voir, sur la Figure 16 (courbe noire, point carré), le rendement d'une cellule de  $\text{FAPbI}_3$  sur  $\text{SnO}_2$  en fonction du temps, en sachant que la cellule n'est pas encapsulée, et est stockée sous obscurité en environnement ambiant (taux d'humidité < 20 %). Ses performances ont largement décroît en quelques centaines d'heures.

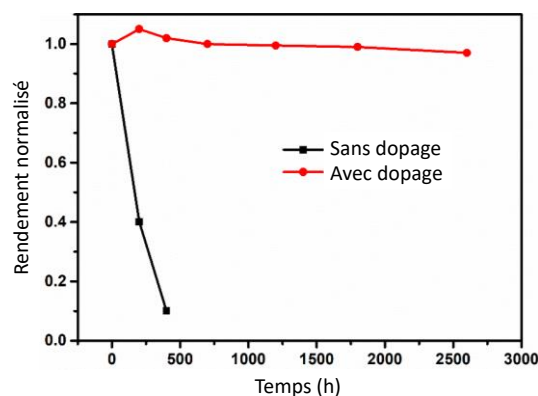


Figure 16. Stabilité sur le long-terme d'une cellule solaire pérovskite dopée et d'une cellule non dopée, stockée sous obscurité et en environnement ambiant (taux d'humidité < 20 %) [86]

Il est cependant possible d'améliorer la stabilité de la cellule en dopant la pérovskite. Pour l'exemple précédent (voir Figure 16), la durée de vie est clairement améliorée lorsque le  $\text{FAPbI}_3$  est dopé avec du  $\text{MAPbBr}_3$  et  $\text{MAI}$ . Ces deux molécules permettent d'obtenir une couche de  $\text{FAPbI}_3$  de phase cubique et non hexagonale, ce qui améliore la stabilité de la pérovskite [86].

L'introduction de pérovskite 2D dans une pérovskite 3D est aussi un moyen d'améliorer la stabilité. En effet, en combinant les deux types de pérovskite, on associe la stabilité de la pérovskite 2D aux performances dans le photovoltaïque des pérovskites 3D [16]. Il est également possible d'encapsuler la cellule dans du polymère pour éviter le contact de la pérovskite avec l'air, et prévenir des fuites de produits volatiles de la pérovskite [95]. Bella et al. ont utilisé un fluoropolymère luminescent en tant qu'encapsulant et ont montré que celui-ci réémettait la lumière ultraviolette dans le visible et augmentait les performances de la cellule en plus de la rendre

imperméable, avec une stabilité de plus de 6 mois. Ils ont également poussé le test jusqu'à immerger la cellule dans l'eau pendant 1 jour et n'ont pas constaté de modification de ses performances [96]. L'encapsulation fonctionne également pour des cellules tandems pérovskite/silicium, en utilisant l'encapsulant standard de l'industrie, l'Éthylène-Vinyl Acétate (EVA) [94].

Par ailleurs, avec l'amélioration de la qualité des couches de pérovskite, les recherches se sont tournées vers l'amélioration de l'interface entre pérovskite et ETL et de l'interface entre pérovskite et HTL. C'est à ces endroits que peuvent avoir lieu des recombinaisons des porteurs de charges. Ces dernières peuvent influencer significativement la tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit (voir section 3.4). Pour réduire ou supprimer ces recombinaisons aux interfaces, il est possible de modifier les propriétés des conducteurs comme le font Zhou et al. en dopant le  $\text{TiO}_2$  par de l'yttrium, et en modifiant l'ITO avec du polyéthylèneimine ethoxylated [97].

Il est aussi possible de passiver la surface de l'ETL ou de l'HTL. En effet, lorsque l'on utilise le  $\text{TiO}_2$  comme ETL, il a été démontré que des électrons peuvent être générés dans sa bande de conduction sous illumination, ce qui amène à une génération d' $\text{O}_2$  qui peut dégrader la pérovskite [98]. Pour éviter ce phénomène, Wan et al. ont passivé le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux par du  $\text{SnO}_2$  et ont pu gagner en stabilité et performance tout en diminuant l'hystérésis (voir partie 3.4) de la cellule [99]. Dans la même optique, en déposant du KCl sur le  $\text{SnO}_2$ , les recombinaisons d'interface sont supprimées [100]. Dans le même temps, insérer une couche de protection sur l'HTL peut aussi réduire les recombinaisons. Par exemple, c'est le cas lorsque l'on dépose une ultra fine couche de Poly Methyl MethAcrylate (PMMA) sur le spiro-OMeTAD. Ce PMMA a une conductivité assez grande pour le transport des porteurs à cette interface [101]. Une couche de 1 nm d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , déposée par ALD, au niveau de l'interface pérovskite-HTL, peut également supprimer les recombinaisons et permet d'augmenter le rendement de 15,6 % à 18,0 % [102].

Des études ont par ailleurs été menées pour développer des cellules sans ETL ou sans HTL. En effet, il existe un champ électrique interne dans la pérovskite, ce qui lui permet d'agir comme un ETL ou HTL en plus de son rôle d'absorbeur [103]–[105]. Cependant, il est nécessaire d'améliorer les propriétés de la pérovskite pour obtenir des rendements de conversion comparables aux cellules avec ETL et HTL. C'est le cas, par exemple, de Wu et al. qui atteignent un rendement de 20,2 % en dopant la pérovskite par du F4-TCNQ. Ainsi, les films de pérovskite montrent une conductivité électrique accrue, et l'interface pérovskite / contact + présente une baisse de sa résistance [104].

Il apparaît enfin que l'origine d'une baisse des performances des cellules dans le temps provient des matériaux utilisés pour l'ETL et l'HTL. En effet, il y a génération d' $\text{O}_2$  lorsque l'on utilise du  $\text{TiO}_2$  comme ETL, et qui amène à une dégradation de la pérovskite [98]. De plus, le spiro-OMeTAD cristallise sous l'effet de la température (au-dessus de  $60^\circ\text{C}$ ) et crée alors des chemins qui permettent à la pérovskite d'être en contact avec l'électrode de métal [106]. Les dopants ajoutés au spiro-OMeTAD, comme le lithium, peuvent également migrer vers la pérovskite et affecter les performances des cellules [107]. On peut alors utiliser un transporteur de trou en carbone [108], ou de polymère, comme le polytriarylamine : il a été montré qu'une cellule utilisant ce matériau est capable de garder 95 % de ces performances après 500h en continu au point de fonctionnement maximum [106].

### 3.4. Caractéristiques I(V) des cellules photovoltaïques

On caractérise les cellules PV en mesurant leurs caractéristiques I(V) sous obscurité et sous éclairage (avec un éclairage de référence de spectre AM1.5G) (Figure 17), qui permettent ensuite de remonter à :

- $J_{sc}$  : le courant de court-circuit qui correspond au courant circulant dans la cellule lorsque la tension  $V = 0$ . Il dépend de la surface de la cellule, de l'absorption de la cellule, des recombinaisons et de la source lumineuse d'entrée.
- $V_{oc}$  : la tension de circuit ouvert qui correspond à la tension maximale aux bornes de la cellule à courant nul. Lorsqu'il y a photogénération de porteurs, il y a création d'un pseudo niveau d'énergie pour les trous et un pour les électrons. Ces pseudos niveaux d'énergies s'écartent en fonction du nombre de porteurs photogénérés. L'écart entre les pseudos bandes représente le  $V_{oc}$  et dépend des matériaux utilisés, de l'éclairage et de la température.
- $P_m$  : le point de fonctionnement maximal qui correspond aux valeurs de tension  $V_m$  et de courant  $I_m$  où la puissance est la plus élevée.
- FF : le Facteur de Forme qui correspond au ratio du point de fonctionnement maximal sur le produit du  $V_{oc}$  et  $J_{sc}$  (équation (8)) :

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (8)$$

- $\eta$  : le rendement de la cellule qui correspond au ratio entre la puissance de sortie de la cellule solaire sur la puissance d'entrée du soleil ( $P_{in} = 1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Il est défini par l'équation (9) :

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (9)$$

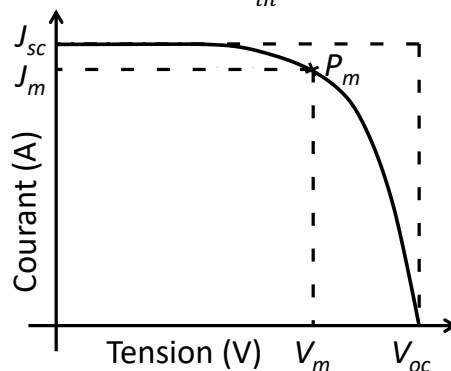


Figure 17. Allure d'une courbe I(V) obtenue pour une cellule photovoltaïque sous éclairage

Une comparaison des différentes valeurs typiques des cellules silicium et pérovskite est présentée dans le Tableau 4.

	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Silicium	33 - 40	0,62 – 0,68	75 - 81	17 - 22
Pérovskite	> 22	1,1 – 1,2	75 – 85	> 20

Tableau 4. Valeurs typiques du  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF et rendement d'une cellule silicium et d'une cellule pérovskite [109]–[112]



Concernant les cellules pérovskite, la caractérisation de leurs performances est soumise à plusieurs problèmes. En effet, la reproductibilité des résultats entre différents groupes est faible [113], [114]. En cause, la dégradation de la pérovskite, mais aussi certains problèmes rencontrés pendant les mesures de performances.

Parmi les problèmes les plus communs, on retrouve un phénomène d'hystérésis de la caractéristique  $I(V)$  dépendant du sens et de la vitesse de balayage en tension. La courbe  $I(V)$  de la cellule mesurée dans le sens direct (du court-circuit jusqu'au circuit ouvert) est largement différent de la courbe  $I(V)$  mesurée dans le sens inverse (du circuit ouvert jusqu'au court-circuit) (voir 2.2 du Chapitre 4). En général, le rendement mesuré dans le sens inverse est meilleur. Cette hystérésis conduit à une évaluation inexacte de l'efficacité réelle de conversion. Les causes les plus probables de l'hystérésis sont une combinaison de deux facteurs : le piégeage des charges, et la migration des ions [114]. Les charges peuvent être piégées dans des défauts profonds ou en surface de la pérovskite. Il y a alors un phénomène d'hystérésis lors de la libération des charges en surface, ou lors du changement de champ électrique qui est causé par les charges piégées en profondeur [115]. Cependant, la libération des charges s'effectue rapidement après le piégeage des charges (millisecondes) montrant que l'hystérésis des cellules pérovskite est une association du piégeage de charges et de la migration des ions [116]. C'est sous l'effet d'un champ électrique, que les ions de la pérovskite migrent. Les ions iodure sont les ions les plus mobiles, devant les ions  $MA^+$  et les ions  $Pb^{2+}$  [117]. Sous polarisation directe, et à cause de l'accumulation de charges positives près du collecteur d'électrons, et de charges négatives, près du collecteur de trous, la pérovskite deviendrait polarisée [118]. L'accumulation des ions, qui ont migré aux interfaces, peut changer la polarité, créer une barrière énergétique et aussi créer une capacité aux interfaces [114]. Ce qui résulte en l'hystérésis des dispositifs pérovskites.

La vitesse de balayage est également un facteur d'erreur lors de la mesure. Selon certains, le meilleur  $J_{sc}$  est trouvé lorsque la vitesse de balayage est élevée [119], [120], tandis que d'autres font le choix d'avoir une vitesse de balayage faible pour diminuer l'hystérésis [121], [122]. Cependant, il a été prouvé que c'est à une vitesse de balayage inférieure à  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  que la mesure correspond au rendement réel de conversion [120].

Pour les cellules opérant avec du  $TiO_2$  comme ETL, il faut polariser le dispositif avant la mesure. Dans les hautes énergies du spectre d'absorption d'un semi-conducteur, il y a une bande de photoblanchiment correspondant à la transparence photo-induite du matériau dû à la présence d'électrons et de trous en bas et en haut de la bande de conduction et de valence respectivement. L'injection de trous ou électrons entraîne son extinction. Ainsi, en comparant cette caractéristique sur une cellule composée d'un ETL de  $TiO_2$ , avec et sans polarisation de la cellule pendant quelques secondes sous 1V, Tao et al. ont remarqué que la dynamique était différente. En effet, la décroissance est beaucoup plus rapide dans le cas où la cellule a été polarisée avant. Cela signifie que le transfert d'électrons est soudainement activé au niveau de l'interface  $TiO_2$  / pérovskite [123]. Un meilleur transfert de charges est donc possible grâce à cette polarisation, qui doit induire une modification au niveau de cette interface [119], [123].

Lors de la mesure de la caractéristique  $I(V)$ , un échauffement de la cellule est provoqué par l'illumination via la lampe solaire. Or, il a été montré que le rendement d'une cellule pérovskite est modifié de façon importante en fonction de la température de la cellule, en particulier à cause

d'un changement de gap de la pérovskite (voir Figure 18) [114], [124]. Il est donc important d'avoir un système de refroidissement pour obtenir des mesures fiables et répétables.

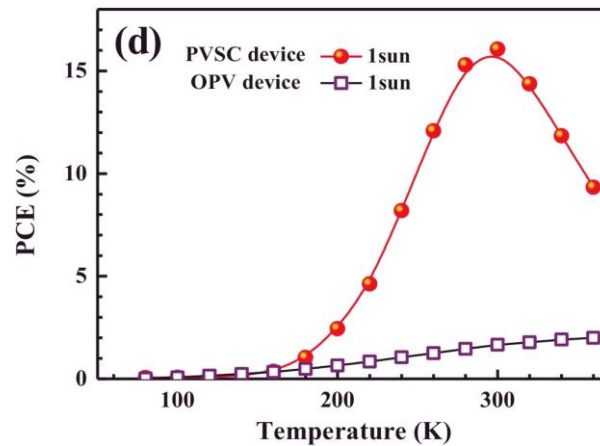


Figure 18. Effet de la température sur le rendement d'une cellule pérovskite, comparé à une cellule organique [124]

De manière générale, les performances des cellules pérovskites décroissent pendant la mesure, à cause, de la température, mais aussi de l'air et l'humidité qui peuvent dégrader la pérovskite [114], [125]. On peut noter que des efforts ont été faits dans la communauté scientifique pour standardiser les mesures I(V) sur les cellules à base de pérovskites, afin d'aboutir à des rendements comparables [113], [120].

Bien que, comme nous venons de voir pour le cas d'une cellule pérovskite, le rendement puisse être affecté par des causes extérieures à l'absorbeur, il dépend surtout des propriétés physiques et électroniques des matériaux utilisés. Le rendement de conversion est limité par le gap de l'absorbeur. En prenant en compte le spectre solaire, Shockley et Queisser ont calculé la limite de rendement maximal théorique en fonction du gap (voir Figure 19) [71]. Pour le gap du MAPI (1,57 eV), le rendement maximal théorique est d'environ 31 %. Pour dépasser cette limite on peut associer plusieurs matériaux de gap différents afin d'absorber et convertir une plus grande surface du spectre solaire. C'est le concept mis en œuvre dans les cellules tandems.

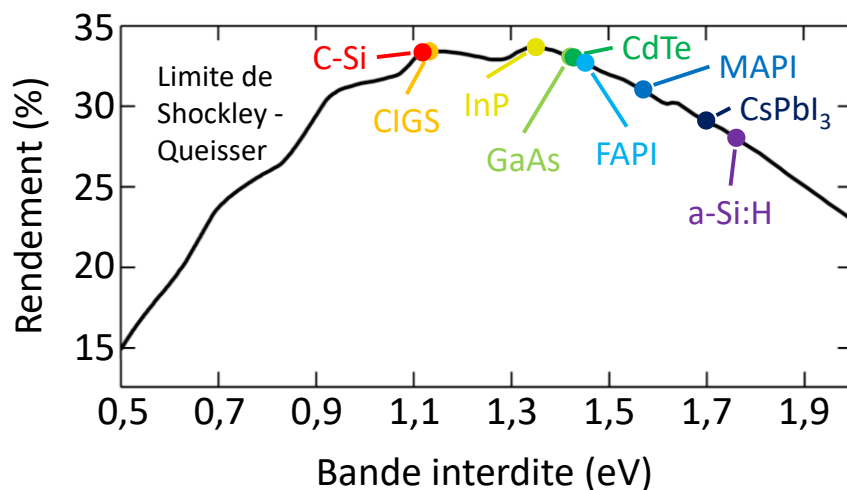


Figure 19. Limite de rendement de conversion maximale théorique d'une cellule solaire suivant le gap de son absorbeur, calculée par Shockley et Queisser [71]

### 3.5. Les cellules tandems

Une cellule tandem intègre verticalement plusieurs milieux absorbants de bande interdite différente, afin de bénéficier d'une absorption du spectre solaire plus large. Dans les cas les plus fréquents, deux matériaux différents sont associés. La cellule dont le gap est le plus grand (*top-cell*) est placée sur la cellule avec le plus faible gap (*bottom-cell*) afin d'optimiser le rendement de conversion des photons de plus haute énergie, qui sont absorbés en surface.

Sur la Figure 20, on peut voir le rendement maximal théorique d'une cellule tandem en fonction du gap de la *top-cell*, et de la *bottom-cell*. Au vu de cette courbe, le matériau théorique pour maximiser une cellule tandem sur silicium est un matériau dont le gap est d'environ 1,73 eV. Cela permettrait d'atteindre un rendement théorique maximal de 45,1 % [126]. La pérovskite est le matériau tout trouvé car son gap est ajustable, et peut se rapprocher de l'optimum.

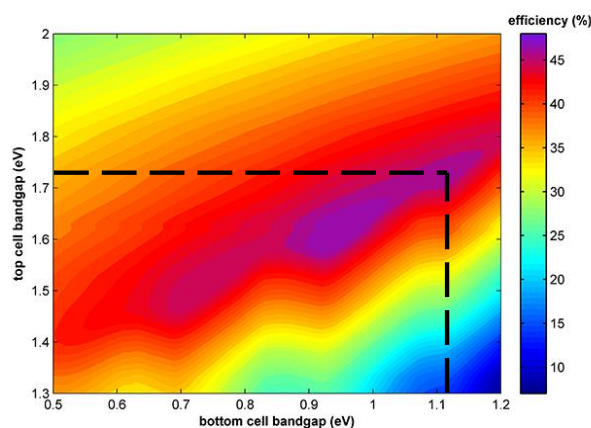


Figure 20. Rendement maximal théorique d'une cellule tandem en fonction du gap de la *top-cell* et de la *bottom-cell* [127]. La ligne pointillé correspond au maximum atteignable avec une cellule inférieure en silicium

La superposition de 2 cellules PV de gaps différents pose un problème de collecte efficace des porteurs photogénérés. La Figure 21 montre les deux principales structures qui existent : la 2 terminaux (2T) et la 4 terminaux (4T). La cellule 2T consiste à connecter électriquement en série la cellule du dessus (*top-cell*) avec la cellule du dessous (*bottom-cell*) : ceci permet d'additionner les tensions des 2 sous-cellules, mais impose que le courant soit identique dans chacune d'elles. Ceci conduit à devoir choisir le design des couches pour que les cellules génèrent le même courant et ainsi limiter les pertes. Dans la plupart des cas, la cellule supérieure est directement fabriquée sur la cellule inférieure, il faut alors une couche de recombinaison entre les deux (en général une jonction tunnel).

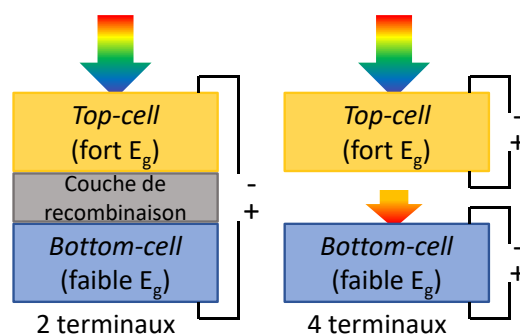


Figure 21. Schéma des cellules tandems de structures 2T et 4T

Dans le cas d'une cellule tandem 4T, les deux cellules sont isolées électriquement, et le courant de sortie est extrait séparément : on dispose alors de 2 sous-générateurs indépendants. Ce type de cellule a l'avantage d'être simple à concevoir puisqu'il « suffit » de mettre deux cellules l'une sur l'autre, et l'on peut également optimiser chaque cellule indépendamment. Pour les deux types de cellules, les contacts doivent être transparents, à fort taux de transmission optique et à faibles pertes électriques. En général, on utilise une couche d'oxyde d'indium dopée (ITO) [128].

Dans le cas de cellule tandem pérovskite/silicium, on retrouve, pour le cas 2T, des cellules pérovskite/homojonction (même semi-conducteur) et pérovskite/hétérojonction (différent semi-conducteur). Dans le cas d'une cellule tandem pérovskite sur homojonction c-Si (silicium cristallin), la structure mésoporeuse pour la cellule pérovskite est possible. A contrario, dans le cas d'une cellule tandem pérovskite sur hétérojonction de silicium, la structure planaire est privilégiée, car le silicium amorphe, utilisé pour la cellule hétérojonction silicium, est sensible à la température [129].

Wu et al. ont obtenu un rendement de 22,5 % sur une cellule tandem pérovskite/silicium homojonction, avec une couche de recombinaison faite d'ITO et une couche d'anti-reflet de  $\text{SiN}_x$  au niveau de la cellule Si [130]. Récemment, il a été montré par Zheng et al. que la couche de transport d'électron pouvait également servir de couche de recombinaison. Le  $\text{SnO}_2$  peut effectivement servir de couche de recombinaison en plus de transport de trous, ils ont ainsi obtenu un rendement de 21,8 % sur une surface de  $16 \text{ cm}^2$  [131]. Concernant les cellules tandems pérovskite/si hétérojonction, le record expérimental est de 25,5 %. Une couche de laque est texturée sur le dessus de la *top-cell* afin de diminuer la réflexion totale, et une structuration sur l'émetteur arrière diminue la réflexion en sortie de cellule (voir Figure 22) [132], [133]. En 2019, un record, certifié par le National Renewable Energy Laboratory, de 28 % a été atteint par une cellule tandem pérovskite/silicium [87], [134]. Cependant, il n'y a pas d'information sur sa structure.

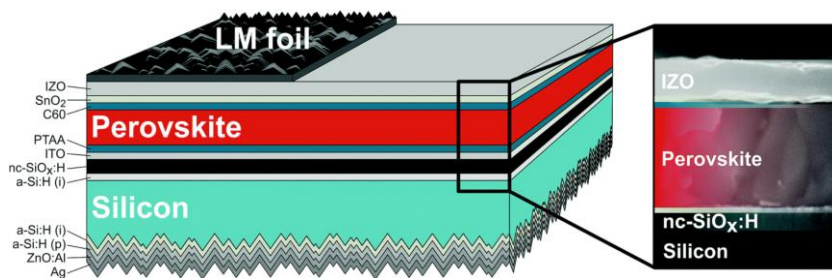


Figure 22. Schéma de la structure de cellule tandem pérovskite/silicium qui a atteint 25 % de rendement, et image MEB d'une partie de la cellule tandem [133]

A cause de l'incompatibilité de la structure mésoporeuse avec le *nanoimprint* (voir partie 4.2.1), notre choix s'est porté sur une structure planaire pour la réalisation de nos cellules pérovskite. En raison de l'instabilité de ces dernières à l'air et à l'humidité, il sera important de mener une étude sur le comportement de la pérovskite lors des mesures  $I(V)$ . Par ailleurs, améliorer l'absorption aux longueurs d'onde proches du gap du matériau est pertinent pour les cellules à simple jonction. Et en particulier pour les cellules pérovskite MAPI, où la longueur de diffusion, bien que supérieure à celles des cellules organiques, reste limité, et nécessite alors en général des couches d'une épaisseur proche de la centaine de nanomètre. L'absorption n'étant

alors pas totale, il est donc pertinent de chercher à l'augmenter. De même, dans le cas d'une cellule tandem, il est perspicace de maîtriser les spectres d'absorption dans la *top cell* et la *bottom cell* pour répartir la lumière en fonction des besoins de la structure : pour une cellule tandem 2T, l'objectif serait de répartir le spectre d'absorption pour que les cellules *top* et *bottom* produisent le même courant. Tandis que pour une cellule tandem 4T, il serait nécessaire de privilégier l'absorption dans la *top cell*. C'est pour cela que l'ajout d'une structure photonique permettant le piégeage de la lumière solaire est un objectif important.

## 4. Piégeage de lumière pour le photovoltaïque

Il existe différentes manières de piéger la lumière. Parmi elles, on retrouve les structures plasmoniques [135]. La lumière est diffusée à l'aide de nanoparticules métalliques excitées à leurs résonances de plasmons de surface. Cependant, dans ce travail, nous avons choisi de nous concentrer sur les cristaux photoniques, qui ont l'avantage de ne pas avoir de pertes induites du fait de la présence d'un métal. Nous verrons alors dans cette partie les fonctionnalités d'une structure photonique ainsi que les différentes intégrations possibles de ces structures dans une cellule PV. Enfin, nous nous concentrerons sur les différentes manières de fabriquer un cristal photonique (CP), structure clé pour le piégeage de la lumière solaire, dans la pérovskite.

### 4.1. Principe des cristaux photoniques

#### 4.1.1. Définitions

Avec le développement de la deuxième génération de cellules solaires, les cellules en couches minces (pour silicium cristallin : jusqu'à la dizaine de micromètres), les texturations relevant de l'optique géométrique se montrent inadaptées. De nouveaux concepts d'ingénierie photonique ont donc été mis en place pour augmenter la collecte et piéger la lumière [136]. Pour une cellule organique, une double structuration par *nanoimprint* a permis d'obtenir une hausse de l'absorption de 11 % [137]. Gomard et al. ont montré, par simulation, une augmentation d'absorption de 27 %, par rapport à une couche non structurée, grâce à des structures de trous cylindriques sur la surface d'un empilement d'a-Si :H de 100 nm [138]. Dans le cas du c-Si, une simulation, confirmée par mesures optiques, a montré que l'absorption augmente de 50 % sur une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur grâce aux cristaux photoniques 2D [139]. Expérimentalement, avec une structure en pyramide inversée de nitrure sur la face avant agissant comme un anti-reflet, un record de courant de circuit de 34,5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été obtenu sur une cellule de 10  $\mu\text{m}$  de silicium cristallin [140]. Plus récemment, grâce à l'ajout d'un miroir nanostructuré en face arrière sur une cellule GaAs, une augmentation du courant de court-circuit de 4,5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  fut observée [141].

Les CP sont des matériaux dont l'indice optique est modulé périodiquement dans une ou plusieurs directions de l'espace. La période des cristaux photoniques est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière. Il existe différents cristaux photoniques qui sont définis en fonction du nombre de modulations périodiques dans l'espace : CP 1D, 2D et 3D (voir Figure 23). Ces structures sont invariantes par translation dans les directions qui ne présentent pas de modulation de l'indice optique.

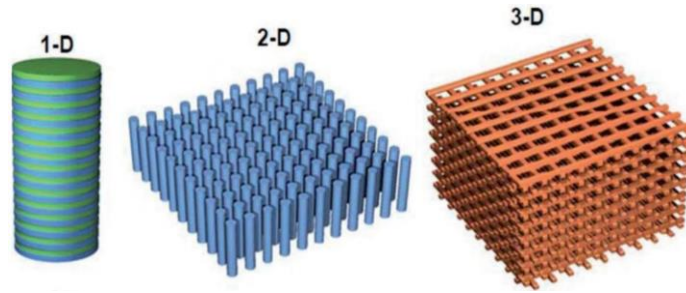


Figure 23. Schéma des cristaux photoniques 1D, 2D et 3D [142]

Une autre famille de CP, très utilisée pour réaliser les dispositifs optoélectroniques, est celle des cristaux photoniques membranaires dont la modulation périodique se fait dans le plan  $xy$  (voir Figure 24) avec une épaisseur (suivant  $z$ ) de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière. Ces CP membranaires permettent de coupler les photons confinés verticalement dans les membranes par l'effet guide d'onde avec l'espace libre via la structuration périodique. Cette ingénierie de couplage rend les CP membranaires particulièrement intéressants pour réaliser des dispositifs d'émetteurs (lasers, diodes lumineuses ...) et d'absorbeurs de lumières (détecteurs, cellule solaires...). Dans la suite, nous allons discuter en détail l'origine des modes photoniques dans des CP membranaires et les mécanismes pour augmenter l'absorption de lumière dans les applications photovoltaïques.

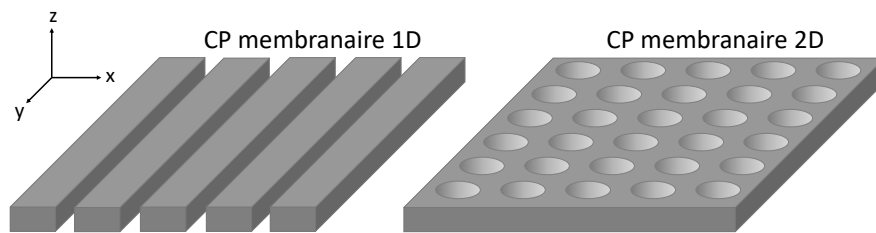


Figure 24. Schéma des cristaux photoniques membranaires 1D et 2D

#### 4.1.2. Les modes photoniques dans un cristal photonique membranaire

Afin de mettre en évidence les modes photoniques dans un CP membranaire, nous allons adopter une approche perturbatrice et allons étudier le problème en trois étapes (Figure 25): i) La structure de départ est un guide d'onde planaire de même indice effective que celui du CP membranaire (Figure 25.a) ; ii) Une légère perturbation sous forme de modulation périodique est engendrée sur le guide d'onde (Figure 25.b) ; iii) La modulation n'est plus perturbatrice et la structure considérée est le CP finale (Figure 25.c).

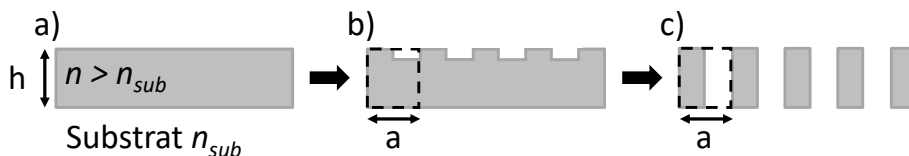


Figure 25. Schéma de guide d'onde planaire. a) sans perturbation ; b) avec légère perturbation ; c) avec importante perturbation

Pour commencer, nous rappelons donc les modes optiques d'un guide d'onde planaire. Dans un simple guide plan d'épaisseur  $h$ , on peut distinguer 2 types de modes optiques : les modes guidés, et les modes radiatifs (Figure 26.a)). Dans le cas des modes radiatifs, la lumière peut

interagir avec l'extérieur, c'est-à-dire les milieux situés en-dessous ou au-dessus. Dans le cas des modes guidés, la lumière est piégée dans la couche, d'indice de réfraction  $n$ , et ne se propage que latéralement. On peut alors définir le vecteur d'onde par :  $k = \frac{\omega.n}{c}$  ou encore  $k_{//} = \frac{\omega.n.\sin\theta}{c}$  avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sin\theta > \frac{1}{n} \text{ dans le cas où la lumière est rayonnée par le haut} \\ \sin\theta > \frac{n_{sub}}{n} \text{ dans le cas où la lumière est rayonnée par le bas} \end{array} \right.$$

Ce qui nous donne comme condition pour les modes guidés :  $\omega < k_{//} \frac{c}{n_{sub}}$  (ligne de lumière, avec  $n_{sub}$  l'indice de réfraction du milieu inférieur). La résolution des équations de Maxwell pour un guide d'onde plan nous fournit la dispersion des modes guidés (Figure 26.b)). Nous remarquons que ces dispersions se trouvent tous sous la ligne de lumière. Chaque dispersion correspond à un mode guidé avec une polarisation (transverse électrique/magnétique) et une distribution verticale de champ électrique/magnétique.

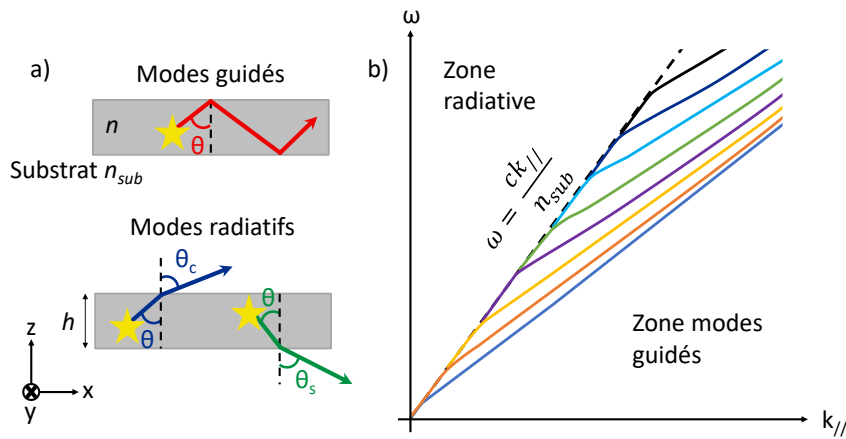


Figure 26. a) Représentation des modes guidés et modes radiatifs dans un guide plan d'épaisseur  $h$ ; b) Diagramme de dispersion des modes guidés

Pour la suite, et dans un souci de simplicité, nous nous plaçons dans le cas d'une perturbation périodique 1D, suivant  $x$  et de période  $a$  (Figure 25.b). La physique restant similaire pour le cas de modulation 2D. La modulation périodique de période  $a$  dans l'espace réel correspond à une période de  $\frac{2\pi}{a}$  dans l'espace réciproque suivant  $k_x$ . En prenant la cellule élémentaire de l'espace réciproque, centré en  $k_x = 0$ , on obtient  $\omega(k_x) = \omega(k_x + \frac{2\pi}{a}m)$  avec  $m \in \mathbb{Z}$ . Cette périodicité donne lieu à un repliement dans la Zone de Brillouin (ZB) des modes guidés (Figure 27.b). Nous remarquons qu'une partie des modes guidés est repliée au-dessus de la ligne de lumière, et devient donc radiative. Ces modes ne sont plus guidés dans la structure et peuvent désormais coupler avec l'espace libre via des mécanismes comme la transmission, la réflexion, l'absorption ou l'émission. Le couplage avec l'espace libre de ces modes est à l'origine des résonances de Bloch observées dans les spectres de transmission, réflexion, absorption ou émission. Nous remarquons aussi que grâce au repliement, les modes propagatifs ( $\frac{d\omega}{dk_x} > 0$ ) et contre propagatifs ( $\frac{d\omega}{dk_x} < 0$ ) se croisent en  $k_x = 0$  et  $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$ .

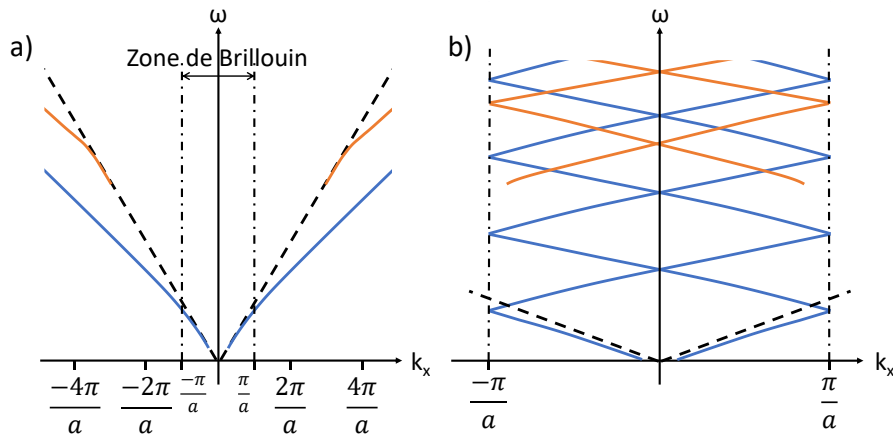


Figure 27. Diagramme de bandes avec les deux premiers modes guidés : a) avant repliement dans la zone de Brillouin ; b) après repliement dans la zone de Brillouin

Finalement, passons au cas d'une forte modulation périodique (la profondeur de la perturbation est importante (Figure 25.c) et il existe un fort contraste d'indice optique entre la couche structurée, l'air et le substrat). Une telle modulation conduit aux couplages diffractifs important entre les modes propagatifs et contre propagatifs au point de croisement (i.e. accord de phase). Cela amène à l'ouverture des bandes interdites photoniques (ou « *photonic gaps* ») en  $k_x = 0$  et  $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$  (Figure 28). Ce phénomène est très similaire à l'ouverture de gap du modèle des électrons quasiment libres en physique du solide. Nous remarquons qu'au bord des bandes interdites (ou « *band-edge* »), la vitesse de groupe des photons, que l'on calcule par  $V_g = \frac{d\omega}{dk_{//}}$ , tend vers 0. Il s'agit des modes de Bloch lents que nous allons utiliser dans la suite pour renforcer l'interaction lumière-matière dans le piégeage de lumière.

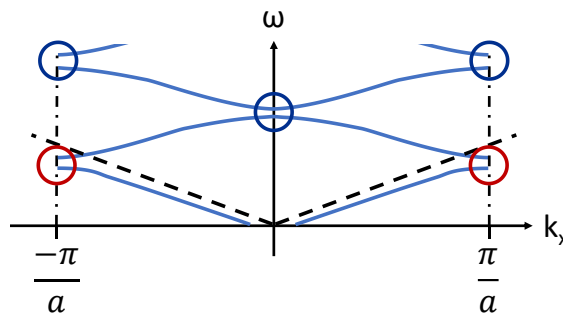


Figure 28. Ouverture de la bande interdite. En rouge les modes de Bloch lent sous le cône de lumière, et en bleu les modes de Bloch lent au-dessus du cône de lumière

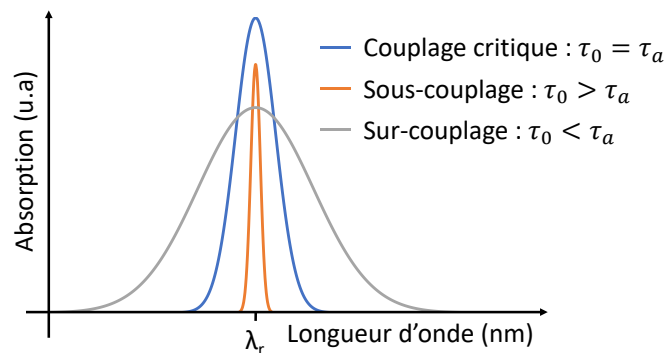
#### 4.1.3. Piégeage de la lumière à l'aide des cristaux photoniques membranaires

Dans le mécanisme de piégeage de la lumière (*light trapping*), nous faisons interagir la lumière à piéger avec les modes de Bloch lents qui sont situés au-dessus du cône de lumière. En effet, avec une vitesse lente, la lumière passe plus de temps dans la couche, et l'interaction lumière/matière est augmentée. La probabilité d'absorber un photon et de créer une paire électron-trou est donc supérieure à une couche sans structuration. Il est important de noter que ces bandes plates se situent autour d'une pulsation  $\omega$ , et donc dans une gamme limitée de longueur d'onde.



En général, la stratégie du *light trapping* est d'améliorer l'absorption à proximité de l'énergie de gap du matériau semi-conducteur, là où l'absorption devient faible. Cette stratégie est d'autant plus efficace dans le cas d'un matériau à gap direct : l'absorption est importante lorsque  $\lambda < \lambda_{\text{gap}}$ , mais chute brutalement lorsque la longueur d'onde passe au-dessus de  $\lambda_{\text{gap}}$  (voir Figure 6). Il y a deux aspects à prendre en compte pour connaître l'efficacité de l'absorption : l'absorption maximale à une fréquence de résonance  $\lambda_r$  donnée d'un mode, et la largeur spectrale de la raie d'absorption de ce mode à mi-hauteur  $\delta\lambda$ . Le facteur de qualité rassemble ces paramètres : on le note  $Q$  et il est égal à  $\frac{\lambda_r}{\delta\lambda}$ . Comme il traduit par ailleurs la perte d'énergie du mode par période de l'onde, on peut montrer que le facteur de qualité est aussi égal à  $\omega\tau_0$ , où  $\tau_0$  est la durée de vie moyenne des photons dans la résonance (en considérant le milieu comme transparent), due aux mécanismes de couplage avec l'espace libre.

Dans le cas d'un milieu absorbant, il existe un temps  $\tau_a$  au bout duquel la lumière est absorbée. A la fréquence de résonance d'un mode donné, si  $\tau_a = \tau_0$ , nous sommes dans des conditions dites de couplage critique, et l'absorption maximale est optimisée (voir Figure 29). En sous-couplage, les réflexions aux interfaces sont augmentées pour que  $\tau_0$  soit supérieur à  $\tau_a$ . Cependant cette augmentation de réflexion diminue la quantité de lumière entrante dans le matériau. En condition de sous-couplage, il y a donc moins de photons dans le milieu mais ceux-ci ont une plus longue durée de vie, ce qui augmente le phénomène d'interférences constructives. La largeur spectrale du spectre d'absorption est diminuée. L'absorption maximale est diminuée par rapport au couplage critique car il y a moins de photons à l'intérieur du matériau (voir Figure 29). A l'inverse, pour le sur-couplage,  $\tau_0$  est inférieur à  $\tau_a$ . Dans ces conditions, le facteur de qualité est faible, et le couplage des photons de l'extérieur est plus élevé. Du fait de la faible durée de vie des photons, il y a moins d'interférences constructives dans le matériau et la largeur spectrale de la raie d'absorption est plus large. Cependant, comme la durée de vie des photons est plus faible que la durée d'absorption, l'absorption maximale est faible (voir Figure 29).



Pour les cellules pérovskite, l'objectif principal est d'améliorer l'absorption en queue de gap de pérovskite, mais on cherche également à conserver, voir améliorer le couplage de la lumière aux longueurs d'onde inférieures au gap. Ce dernier aspect est d'ailleurs semblable pour les cellules silicium et dans le domaine du photovoltaïque en général : l'amélioration de l'absorption maximale sur une grande plage spectrale. Pour cela, l'idéal est de se placer en couplage critique avec un nombre important de fréquences de résonance proches les unes des autres (voir Figure 30.a) [138]. S'il n'est pas possible d'avoir un grand nombre de fréquences de résonance, il est conseillé de se placer en léger sur-couplage, et d'avoir  $\tau_0$  proche de  $\tau_a$  (voir Figure 30.b), auquel

cas l'absorption sera alors trop faible (voir Figure 30.c). Le nombre de fréquences de résonance accessibles va notamment dépendre de l'épaisseur de la couche ; plus elle est grande et plus il y a de fréquences de résonance. Ce nombre va également dépendre de la géométrie du cristal photonique, et de sa complexité, par exemple si la cellule unitaire du cristal photonique est composée de plusieurs motifs [143]. Enfin,  $\tau_0$  dépend des paramètres du cristal photonique, mais seules des simulations électromagnétiques rigoureuses (voir partie 3.4.1 du Chapitre 4) permettent de déterminer le spectre d'absorption exact d'une structure donnée dans des matériaux donnés, et éventuellement de rechercher les paramètres donnant la plus forte absorption sur un intervalle spectral donné.

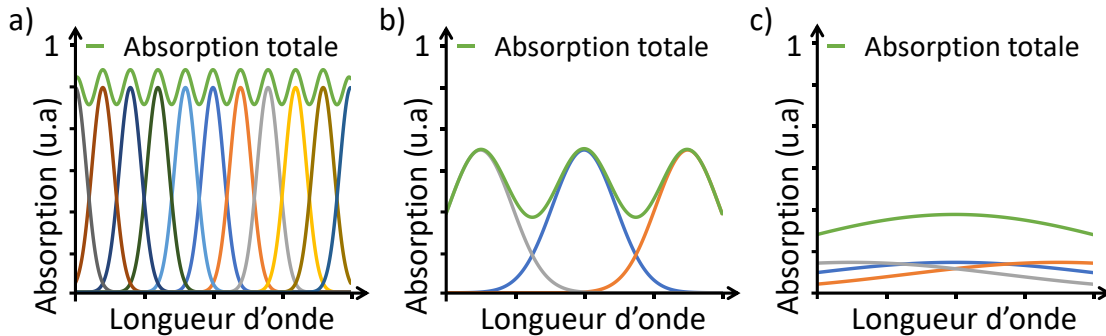


Figure 30. Efficacité de l'absorption suivant différents cas : a) couplage critique et 11 résonances ; b) léger sur-couplage et 3 résonances ; c) fort sur-couplage et 3 résonances. Les échelles sont les mêmes pour les 3 schémas

En plus d'augmenter l'absorption dans la « queue » du gap, le cristal photonique aura comme effet secondaire, de constituer un anti-reflet structural, ce qui contribuera aussi à augmenter l'absorption dans la partie où la longueur d'onde est inférieure à celle du gap [144], [145].

Finalement, l'amélioration de l'absorption d'une couche de pérovskite par l'ajout d'un cristal photonique n'est pas seulement bénéfique pour une cellule simple jonction, mais également pour une cellule tandem pérovskite/silicium.

En effet, dans une cellule tandem pérovskite/silicium, la cellule pérovskite est placée au-dessus, ce qui fait que la transmission de la pérovskite correspond à l'absorption potentielle dans le silicium. Si l'on augmente l'absorption dans la cellule pérovskite (augmentation du  $J_{sc}$  de cette cellule), alors on baisse l'absorption de la cellule silicium (baisse du  $J_{sc}$  de cette cellule). Or, le rendement d'une cellule tandem 4T est égal à la somme des rendements des deux cellules qui la composent. Donc, pour le cas d'une cellule tandem pérovskite/silicium 4T, il vaut :

$$\eta = FF_{péro} V_{OC_{péro}} J_{sc_{péro}} + FF_{Si} V_{OC_{Si}} J_{sc_{Si}} \quad (10)$$

Pour les valeurs typiques  
des cellules :

$$FF_{péro} \approx FF_{Si} \quad (11)$$

Et :

$$V_{OC_{péro}} > V_{OC_{Si}} \quad (12)$$

Selon (10), (11) et (12), il vaut mieux augmenter le  $J_{sc}$  de la pérovskite afin d'avoir un meilleur gain pour la cellule tandem.

Ainsi, en augmentant l'absorption d'une cellule pérovskite, notre objectif permettra également d'améliorer les cellules tandems pérovskite/silicium. Et, on peut imaginer à terme, de modifier les caractéristiques du cristal photonique suivant les usages que l'on souhaite, comme par

exemple, une structure qui équilibre l'absorption pour que le courant de la *bottom cell* soit égal au courant de la *top cell*, dans le cas d'une cellule tandem 2 terminaux.

## 4.2. Structuration de la pérovskite pour application photovoltaïque

### 4.2.1. La nanoimpression

La lithographie par nanoimpression (NIL) ou *nanoimprint* est un procédé de fabrication de motifs à l'échelle nanométrique tel que les cristaux photoniques. Les motifs préparés dans un moule rigide sont répliqués dans un matériau déformable, par contact mécanique. La NIL thermique, inventée par M. Chou en 1996 [146], a été complétée par la NIL UV [147] quelques années plus tard. Pour la nanoimpression thermique, on applique une pression à un moule posé sur une couche de polymère chauffée à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Figure 31). Le polymère va se solidifier lorsque la température redescend en dessous de la température de transition vitreuse. On peut alors retirer le moule pour obtenir les motifs dans le polymère. Quant à la nanoimpression UV, on utilise un polymère polymérisable aux UV et un moule transparent. Au lieu de chauffer, on expose aux UV le moule en contact avec le polymère pour solidifier ce dernier (Figure 31). La NIL thermique peut être utilisée pour des composés organiques dans le but d'obtenir des cristaux photoniques pour applications photovoltaïques [137]. Dans le cas de dispositifs dépourvus de polymère, on utilise une couche de résine qui est structurée par nanoimpression et s'en suivent les étapes courantes de gravure et retrait de résine, pour transférer les motifs dans la couche voulue.

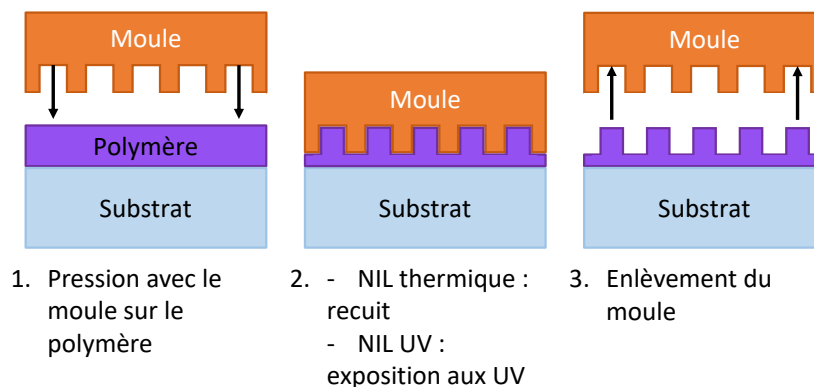


Figure 31. Procédés de NIL thermique et UV

Avec le faible module de cisaillement de la pérovskite [148], il est possible de fabriquer des dispositifs flexibles ou demandant une grande déformation. Cette propriété fait de la pérovskite un candidat plausible pour la nanoimpression.

C'est ainsi que Wang et al. ont réalisé une étude de *nanoimprint* sur pérovskite dans l'idée de fabriquer un photodétecteur [149]. Ils ont alors démontré la possibilité de structurer directement la pérovskite par nanoimpression thermique sur une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup>. Cela montre que la pérovskite peut se déformer et remplir les cavités d'un moule sous pression, en chauffant, et sans changer de volume.

De là, plusieurs études sur la nanoimpression de pérovskite ont mis en évidence une meilleure cristallinité de la couche suite à ce procédé [149], [150]. Cette amélioration de la cristallinité contribue à une meilleure absorption des photons, ainsi qu'à de meilleures mobilité et longueur de diffusion des porteurs [151].

On peut également souligner que la nanoimpression permet l'augmentation de la taille des cristaux et la quasi-disparition des joints de grains visibles. Wang et al. font alors l'hypothèse que durant le *nanoimprint*, sous la pression du moule et la température élevée, les petits cristaux s'insèrent dans les cavités du moule et s'associent pour former de plus gros cristaux. Une seconde hypothèse est émise : les grains sont redéfinis par les structures du moule du fait de la pression qui pousse les joints de grains à l'interface entre la pérovskite et le moule. La nanoimpression est également un moyen de réduire la rugosité de la couche et la densité des défauts de surface à un point plus bas que celle atteinte par les techniques de passivations chimiques [150].

Pour approfondir le *nanoimprint* de pérovskite, plusieurs études ont été menées. Mayer et al. ont montré que les résultats de nanoimpression étaient meilleurs sur MAPbI<sub>3</sub> que sur MAPbBr<sub>3</sub>, car la pérovskite MAPI est plus stable sous les conditions nécessaires au *nanoimprint* [152]. Cependant, la composition chimique n'est pas le seul paramètre qui a un impact sur le résultat. Le solvant utilisé pour la synthèse de la pérovskite peut également jouer un rôle sur la couche finale. En utilisant le DMSO comme solvant, les structures de pérovskite sont plus conformes au moule par rapport au solvant DMF [153]. En effet, dans le cas du DMF, une évaporation rapide de celui-ci lors du *spin coating* et du pré-recuit, limite la recristallisation qui peut se produire lors du contact avec le moule.

Pour finir, une étude a montré qu'il est possible d'utiliser des moules en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS), créé à partir d'un moule maître en silicium. Cependant les moules PDMS sont constitués de trois couches, et les différents modules élastiques entre celles-ci contribuent à la mise sous tension du PDMS, ce qui résulte en une expansion des paramètres du réseau de 4 à 10 % par rapport au moule maître [153].

De par ses avantages, la nanoimpression de pérovskite peut servir pour de nombreuses applications : laser, DEL, photodétecteur mais aussi photovoltaïque [149], [150], [154]–[156]. Pour ce dernier point, deux études ont été menées sur la structuration de la couche de pérovskite par *nanoimprint* pour des cellules pérovskite. La première étude montre que grâce à la nanoimpression, la stabilité des cellules solaires est largement augmentée. Une cellule planaire se retrouve à seulement 60 % de son rendement optimal sous trente jours, tandis qu'une cellule structurée reste à 90 %. De plus, une structuration de la pérovskite permet d'avoir un rendement de 19,71 % tandis qu'il est de seulement 16,71 % pour une cellule sans structuration. Le gain du  $V_{oc}$  et du  $J_{sc}$  est ici attribué à l'augmentation de la surface d'interface entre la pérovskite et l'HTL, qui permet une plus grande collecte des porteurs. La structuration ne permet pas un gain d'absorption puisque les moules utilisés sont des CD-R et DVD-R, qui ont des périodes de réseau trop élevées pour du light trapping [155]. Au contraire, Schmager et al. se sont concentrés sur l'optimisation des paramètres du réseau grâce à des simulations, pour obtenir le gain de rendement le plus important (voir Figure 32) [156]. Ils arrivent alors à une augmentation du gain de  $J_{sc}$  de 2 % relatif car la structure de la pérovskite permet un deuxième pic d'absorption pour des longueurs d'onde plus élevées que le gap. Cependant, le procédé de nanoimpression utilisé

ne permet que de structurer 20 % de la surface de la couche de pérovskite, alors que l'on attend de meilleurs résultats pour une couche structurée à 40-50 %.

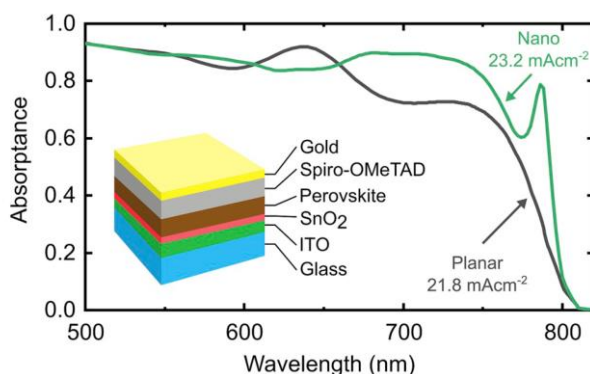


Figure 32. Simulation de l'absorbance d'une cellule pérovskite avec structuration et sans structuration [156]

#### 4.2.2. Autres voies de structuration

Une des techniques les plus simples pour structurer la pérovskite reste de faire le dépôt directement sur un matériau déjà structuré : c'est l'infiltration. Le dépôt à la tournette de la pérovskite va permettre à celle-ci de s'insérer dans les motifs. La fidélité du dépôt n'est cependant pas excellente, et il est alors difficile de maîtriser la structuration finale de la couche de pérovskite avec cette méthode [157]–[159].

D'une autre façon, on peut venir structurer la couche de pérovskite directement, sans passer par l'intermédiaire d'une autre couche. On peut citer notamment des techniques similaires à la nanoimpression. Pour commencer, Cheng et al. ont choisi de déposer la solution de précurseur de pérovskite sur un substrat. Ce dernier est surmonté d'un moule 1D. Par capillarité, la solution s'immisce dans les différents canaux du moule. Il ne reste plus qu'à chauffer et enlever le moule. Mais cette méthode ne fonctionne que pour des réseaux 1D et dont les tailles de canaux sont de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Il semblerait également qu'il n'est pas possible avec cette technique d'obtenir une portion non structurée de la couche de pérovskite (slab) [160]. Plus récemment, des méthodes similaires sont apparues [161], [162]. Le principe est de garder la pérovskite liquide après dépôt et de déposer un moule par-dessus. La pérovskite s'infiltré alors dans les structures du moule. Un recuit permet de fixer les structures en cristallisant la pérovskite. Ce procédé améliore la qualité de la cristallinité de la pérovskite, et peut s'effectuer sur une grande surface (plus de  $1\text{ cm}^2$ ). Cette technique ressemble fortement au *nanoimprint* mais sans application de pression.

Les méthodes conventionnelles de structuration telles que la lithographie top-down suivie de gravure au chlore ou à l'argon [163]–[165] ou la gravure par faisceaux d'ions focalisés [166], [167] sont compatibles avec la pérovskite. La lithographie demande un nombre important d'étapes, et nécessite une recherche importante sur la compatibilité de la résine et de son développeur avec la pérovskite utilisée pour ne pas la contaminer. De plus, la gravure de la pérovskite est difficile, et une contamination du réacteur de gravure peut intervenir durant cette étape. Bien que la gravure par faisceaux d'ions focalisés permette d'obtenir des structures de dimensions nanométriques, elle n'est pas compatible pour les applications photovoltaïques puisque ne permet pas une structuration grande surface. On retrouve également l'écriture par laser qui est uti-

lisé comme moyen de structuration de la pérovskite [168], [169]. Cependant, dans ce cas, la résolution obtenue se situe aux alentours de la dizaine de micromètres, ce qui n'est pas compatible avec la réalisation de structures nanophotoniques.

On peut également user de méthodes plus exotiques pour nanostructurer la pérovskite, telles que l'exposition de ces matériaux aux rayons X [170]. Cette exposition aura deux effets : i) une meilleure résistance de la pérovskite à l'humidité et à l'air, ii) l'insolubilité des régions exposées dans les solvants organiques. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un masque pour délimiter les motifs, et permet donc une structuration grande surface. Cependant, cette méthode ne fonctionne que sur la pérovskite de composition  $\text{CsPbX}_3$ . On trouve également une méthode reposant sur la différence de mouillabilité. Wu et al. proposent une méthode de *wettability-assisted photolithography*, où des structures sont créées dans un poly-TPD par lithographie et gravure [171]. Puis la pérovskite est déposée sur cette couche. Du fait de la mouillabilité importante du poly-TPD, la pérovskite ne se dépose que dans les structures. Il suffit ensuite de graver le poly-TPD pour n'avoir que les plots de pérovskite. Les structures sont bien résolues mais ce procédé demande beaucoup d'étapes, et ne permet pas d'avoir un slab de pérovskite.

## 5. Conclusion

L'ensemble de ce chapitre a permis de rappeler les propriétés principales de la pérovskite, et ses modes de dépôt, mais aussi le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que les bases du *light trapping* pour le PV. Il apparaît que cette famille de matériaux présente des propriétés qui la positionne en candidat très prometteur pour le solaire. En comparaison avec les matériaux organiques, la pérovskite possède une bonne mobilité des porteurs de charges ainsi qu'une grande longueur de diffusion. On note, en plus, une forte absorption dans le domaine du visible et un gap ajustable. La pérovskite se distingue également par ses nombreuses techniques de dépôts. Les techniques en solution permettent la formation de couches minces, et un contrôle de l'épaisseur précis est possible grâce aux techniques d'évaporation. Ces moyens de dépôt peuvent être utilisés pour fabriquer des cellules PV pérovskite. Contrairement aux cellules silicium, la séparation des charges ne se fait pas dans l'absorbeur pour ces cellules. Il faut donc des contacts sélectifs, pour collecter les charges. Deux structures sont alors possibles pour le contact en face avant : mésoporeuse, et planaire. La structure mésoporeuse a l'avantage d'avoir une meilleure récupération des charges, mais reste contraignante. En effet, la fabrication de cette structure n'est pas compatible avec la nanoimpression et notre choix s'est donc porté sur une cellule pérovskite de type planaire.

La nanoimpression est une méthode de structuration de couche. Il permet notamment de réaliser des cristaux photoniques dans la pérovskite à partir d'un moule contenant la structure voulue mais inversée. Avec cette structure ainsi réalisée, en choisissant astucieusement la période et la taille des motifs élémentaires, l'absorption aux longueurs d'onde proches du gap de la pérovskite sera augmentée. C'est très utile pour réduire l'épaisseur de la couche de pérovskite, tout en gardant une absorption importante, et ainsi optimiser la récupération des porteurs de charges, limité par leurs longueurs de diffusion. Cette structuration conduit donc à une amélioration du rendement de conversion de la cellule pérovskite. De même, dans l'objectif d'une cellule tandem silicium/pérovskite, introduire une structure photonique permettant le piégeage de

la lumière dans la couche de pérovskite donnera la possibilité de maîtriser les spectres d'absorption dans la *top cell* et la *bottom cell* pour gagner en performance.

Pour suivre cette présentation de la pérovskite et son utilisation dans des cellules solaires, ainsi que du light trapping, nous présenterons, dans le Chapitre 2, l'optimisation du dépôt de pérovskite. Ce dépôt par spin coating servira de base au développement de la nanoimpression, que l'on verra dans le Chapitre 3, en vue d'une intégration dans une cellule solaire.

# Chapitre 2.

## Développement et optimisation du dépôt de MAPI

La qualité du film de pérovskite est un aspect essentiel pour exploiter ce matériau multifacette, et cela nécessite des développements importants. En effet, malgré des méthodes de dépôt simples, la pérovskite ne se laisse pas facilement apprivoiser ! Comme on l'a vu dans le Chapitre 1, de nombreuses approches ont été développées pour obtenir un film homogène et reproductible à partir d'un dépôt par *spin coating*. Ce procédé est la méthode choisie pour réaliser les dépôts de pérovskite durant cette thèse. Elle est accessible, facile à mettre en place, et, le plus important, compatible avec la nanoimpression [149]. De plus, cette méthode a déjà fait l'objet d'une étude au sein du laboratoire, de laquelle nous sommes partis [172], [173]. Cette étude, ainsi que cette thèse ont été menées avec une pérovskite disponible commercialement (Ossila) de type  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , (MAPI) avec pour ratio molaire 3 : 1 de Iodure de Méthylammonium : Chlorure de Plomb [174]. L'ajout de chlore dans les précurseurs permet d'obtenir de plus gros grains, limitant de ce fait les joints de grains [175]. L'utilisation d'une pérovskite commerciale permet de s'abstenir des problèmes liés à la synthèse de pérovskite (reproductibilité de la solution). Par ailleurs, un redéveloppement a été nécessaire car l'étude et les recommandations du fabricant portent sur une structure de cellule mésoporeuse, contrairement à notre cas. Parallèlement, l'utilisation d'une pérovskite de formulation légèrement différente aura pour but d'obtenir une meilleure compatibilité avec la nanoimpression [150].

Dans ce chapitre, on analysera tout d'abord les résultats obtenus par la précédente étude ayant été menée au laboratoire sur le dépôt de pérovskite, puis nous présenterons l'élaboration d'une solution de pérovskite. Ensuite, nous développerons en plusieurs parties différentes voies d'amélioration du dépôt avec la pérovskite commerciale. Par la suite, les conditions expérimentales permettant d'assurer une reproductibilité maximale seront présentées. Pour finir, nous comparerons les deux pérovskites.

### 1. Etude préliminaire sur le dépôt de pérovskite

En partant de la grande expertise du laboratoire sur les cellules silicium, une étude sur la réalisation et caractérisation de cellules pérovskite au sein du laboratoire a été menée en 2015 [172], [173]. Cette étude avait pour but de développer des compétences expérimentales sur la pérovskite en vue de réaliser des cellules tandem. On mentionnera dans cette section les différents résultats de l'étude concernant le dépôt par *spin coating* avec la pérovskite commerciale Ossila. On présentera le procédé mis au point dans l'étude préliminaire, puis une synthèse des résultats et pour finir les limites de ce procédé.



## 1.1. Le procédé

Dans le cadre de leurs études, Monnami et al. ont utilisé des substrats de cellules PV de type planaire et mésoporeux. Les dépôts étaient faits par *spin coating* sur la couche de TiO<sub>2</sub>, en salle blanche. La première étape, avant le dépôt, était de nettoyer le substrat. Pour cela, un nettoyage en cinq étapes a été mis en place :

- Lavage à l'acétone pendant 10 minutes à 70°C sous ultrasons,
- Lavage à l'éthanol pendant 10 minutes à 70°C sous ultrasons,
- Lavage à l'isopropanol pendant 10 minutes à 70°C sous ultrasons,
- Lavage à l'eau déionisée pendant 10 minutes à 70°C sous ultrasons,
- Séchage à l'azote

A la suite de cela, le substrat était chauffé pendant 20 minutes à 70°C, le but étant d'éviter un choc thermique au précurseur de pérovskite qui était chauffé lui aussi à 70°C pendant 1 h. Puis, le dépôt à la tournette était réalisé avec les paramètres présentés dans le Tableau 5 :

Vitesse de rotation	Temps	Accélération	Conditions particulières
3000 rpm	30 sec	1000 rpm.s <sup>-1</sup>	Azote 30 sec

Tableau 5. Paramètres du dépôt à la tournette [173]

Pendant toute la durée du *spin coating*, un flux d'azote est appliqué perpendiculairement sur le substrat. Immédiatement après le dépôt, le substrat est mis à recuire sur une plaque chauffante pendant 120 minutes à 90°C sous air ambiant.

Une première indication de la réussite du dépôt est son aspect visuel. En effet, la pérovskite subit trois phases pendant sa cristallisation (voir Figure 33) :

- A la fin du dépôt, le film est de couleur jaune transparent.
- Au début du recuit, le film change de couleur pour tendre vers le brun.
- En fin de recuit, la couche de pérovskite est totalement noire. Ceci nous donne une première indication visuelle sur la qualité de la couche, qui est alors dans ce cas absorbante.

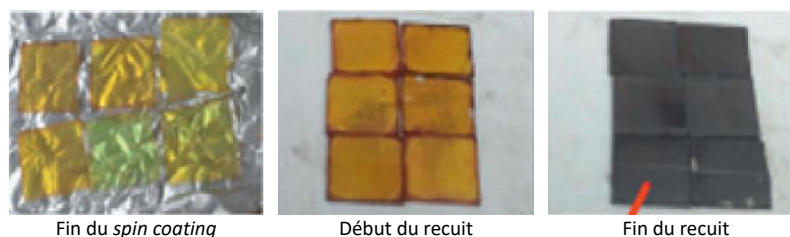


Figure 33. Photographies de la couleur de la pérovskite à différents moments de la cristallisation [176]. Il y a ici 6 échantillons à chaque étape

Ces phases de cristallisation ont été étudié par Zhou et al. [97] À la suite d'une analyse DRX, visible Figure 34, il a été conclu que pendant la première phase (à 20 min de recuit, stage I), un complexe intermédiaire d'halogénure de plomb et de DMF est formé dans le film (pic à 7,48°). On peut observer également du PbI<sub>2</sub> (pic à 12,23°) et du MAPI (pics à 14,17 et 28,51°). Au milieu du recuit (à 60 min, stage II), le DMF s'évapore, le pic à 7,48° disparaît, et du CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> se forme (pic à 15,57°). Finalement (à 85 min, stage III), le PbI<sub>2</sub> disparaît totalement ainsi que le

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ , qui est moins stable thermiquement que le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . L'étape de recuit après dépôt permet donc l'évaporation du solvant menant à la cristallisation de la pérovskite jusqu'à sa forme finale  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

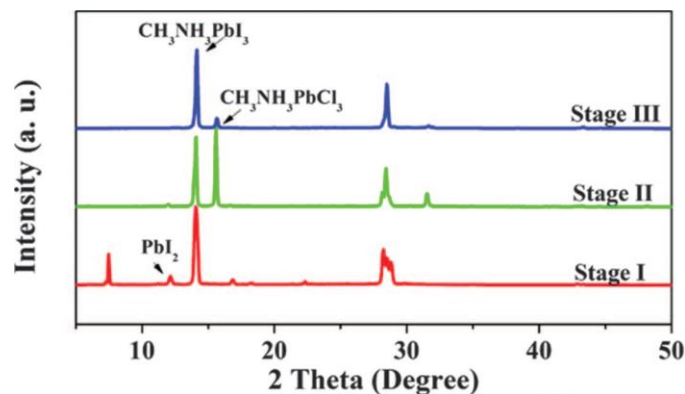


Figure 34. Courbes DRX de l'évolution du film de pérovskite en fonction du temps de recuit (stage I : 20 min, stage II : 60 min, stage III : 85 min) [97]

## 1.2. Les résultats de l'étude

Dans cette partie, nous allons présenter l'impact des paramètres les plus influents sur la qualité des couches de pérovskite : la durée de recuit et le flux d'azote appliqué pendant le dépôt.

Pour commencer, un recuit trop court (< 30 min), bien que conduisant à la formation d'une couche noire, ne permettait pas d'avoir une cristallisation correcte de la pérovskite, et une dégradation très rapide de celle-ci était visible (perte de coloration dû à la réaction de l'ion  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  avec l'iode pour former du  $\text{PbI}_2$ , dont le gap est plus grand que celui de la pérovskite). Un gain de stabilité est observé en augmentant le temps de recuit (minimum 90 minutes).

La pérovskite gagne en stabilité lorsque la durée de recuit augmente car une température de recuit élevée favoriserait une phase de nucléation, alors qu'un temps de recuit plus long mais à température plus faible privilégierait la phase de croissance. Des tests ont été effectués sur substrat planaire en faisant varier le temps de recuit de 90 min à 120 min. Les résultats montrent, pour un temps de recuit de 90 min, un film comportant des cristaux inhomogènes, formant des agrégats (Figure 35.a). A contrario, pour un recuit de 120 min, les cristaux se sont homogénéifiés et les zones cristallisées apparaissent plus étendues (Figure 35.b). La pérovskite continue de cristalliser jusqu'à 120 min, et n'est donc pas stable si le recuit est arrêté avant. Il reste cependant de nombreux pores dans la couche.

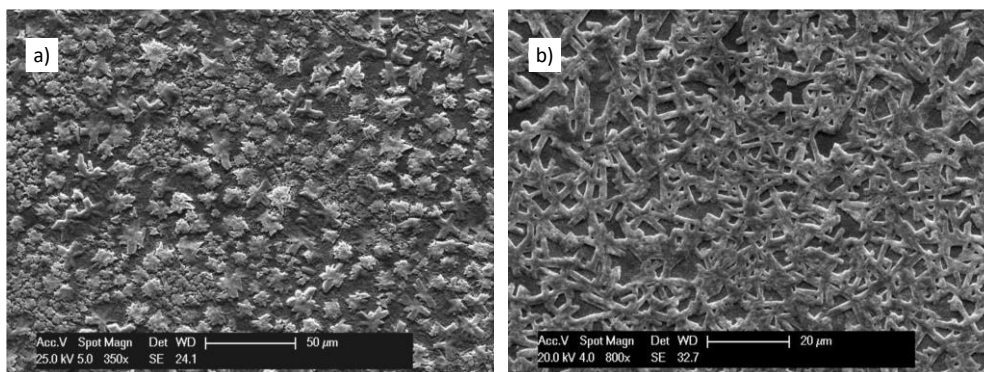


Figure 35. Images MEB d'un dépôt de pérovskite : a) recuit de 90 min ; b) recuit de 120 min [173]

La cristallisation de la pérovskite est également influencée par la température. Plus la température est élevée, et plus le taux de recouvrement (la surface occupée par la couche par rapport à l'échantillon (voir partie 3)) de la pérovskite est faible [177]. Avec une température élevée, la pérovskite cristallise en agrégats. Une température aussi basse que possible est conseillée car au-dessus de 100°C, il y a production de phases secondaires de  $PbI_2$ , que l'on retrouve lors de la dégradation du MAPI [24]. Cependant la température ne doit pas être trop basse. Une température minimum de 80°C est requise pour permettre une formation complète de pérovskite. Le choix de la température n'est pas le seul critère, car la durée et la température sont reliées. Un recuit de 45 min à 100°C équivaut à un recuit de 3h à 80°C.

Après avoir étudié le recuit, Monnami et al., s'inspirant d'une étude de 2014 [178], ont appliqué un flux d'azote sur le substrat pendant le dépôt et pendant 30 sec. Le résultat est montré Figure 36. On peut constater que la taille des trous a fortement diminué, et qu'ils obtiennent un film plus homogène. Selon eux, l'azote, qui est inerte chimiquement, exerce une pression sur le film de pérovskite et le contraint sur le substrat, ce qui accélérerait la cristallisation. Le flux d'azote permet également d'accélérer le refroidissement de l'échantillon et du précurseur de pérovskite, qui sont à une température de 70°C au départ.

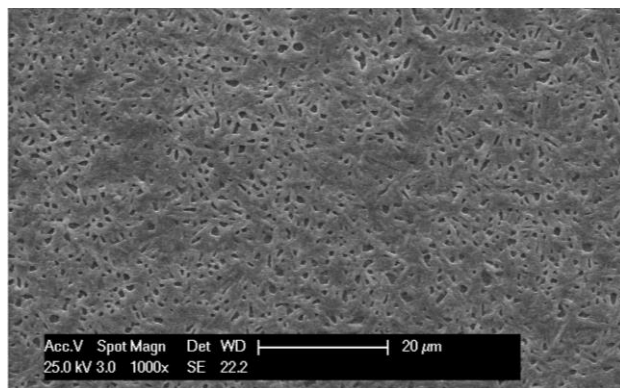


Figure 36. Image MEB d'un dépôt de pérovskite sous flux d'azote [173]

Une autre explication est donnée par Huang, sur le même procédé, qui indique que le flux d'azote promeut l'évaporation du solvant et précipite la sursaturation de la solution [178]. En effet, lors d'un procédé de dépôt en solution, les nucléi se forment lorsqu'il y a sursaturation. Le volume des nucléi dépend de la vitesse de nucléation et du degré de sursaturation. On peut en déduire que pour obtenir un film dense et uniforme, il faut un grand nombre de nucléi uniformément répartis avant une croissance cristalline rapide. Pour cela, il est nécessaire de créer un état de sursaturation élevé au début du dépôt. C'est ce qui se passe lors de l'application d'un flux d'azote sur la solution deux secondes après le début de l'étape de *spin coating*, il y a obtention d'un grand nombre de noyaux de moins de 50 nm de diamètre, dont le volume augmente lors de la phase de croissance pendant le recuit. Ainsi, grâce à ce procédé, les couches de pérovskite ont une surface plus uniforme que pour un *spin coating* sans flux d'azote.

Une variante de ce procédé a été explorée, en appliquant le flux de gaz non pas pendant le *spin coating* mais pendant le recuit [179]. Outre cette différence, Cotella et al. utilisent un procédé de *slot-die coating* pour déposer les précurseurs de la pérovskite. Le *slot-die coating* est une technique qui consiste à déposer automatiquement le précurseur de pérovskite sur un substrat

en mouvement. Le flux d'air appliqué pendant le recuit permet d'avoir un gradient de température très élevé entre l'interface plaque chauffante/pérovskite et l'interface pérovskite/air, ce qui a pour effet d'avoir un contrôle du processus de cristallisation et d'aplanir la pérovskite (une rugosité qui passe de 134 nm à 95 nm). Le *slot-die coating* est un processus grande surface et rapide, l'améliorer est donc important pour le domaine du photovoltaïque. Cependant avec ce procédé, le rendement cellule n'est que de 7,0 %.

L'application d'un flux de gaz est une solution intéressante puisqu'il permet d'obtenir un film uniforme et continu de pérovskite à partir du procédé de *spin coating*.

### 1.3. Les limites du procédé

Malgré une première étude portant sur le dépôt de pérovskite effectuée au laboratoire, un nouveau développement a été nécessaire. Certaines conditions entre l'étude préliminaire et cette thèse ont été modifiées, et sont listées dans cette partie.

Lors de la première étude de dépôt de pérovskite au laboratoire, le but était de prendre en main le matériau et ses caractéristiques, et de réaliser des cellules solaires. Pour ces dernières, une architecture mésoporeuse a été choisie afin d'obtenir les meilleurs rendements. Tandis que pour cette thèse, les cellules solaires réalisées seront de type planaire. Les paramètres de dépôts ne sont donc pas les mêmes.

La tournette utilisée entre la première étude sur le dépôt et cette thèse a été changée. Le *spinner* actuel est conçu pour être nomade, dans l'optique de le placer dans une boîte à gants. D'une fabrication simpliste, il ne permet pas de contrôler l'accélération de la tournette, et par conséquent d'avoir les mêmes paramètres.

De plus, du fait de sa mobilité, l'ajout d'une pompe primaire pour retenir l'échantillon n'est pas possible ; c'est la force centrifuge qui maintient le substrat en place. Grâce à un creux de la taille du substrat, contenu dans le support, l'échantillon est maintenu par ces rebords et permet une évacuation du surplus de produit déposé. Cependant, il n'est alors plus possible d'appliquer un flux de gaz car la force centrifuge n'est pas suffisamment grande pour contenir l'échantillon au contact du flux. Toutefois, l'application d'un flux d'azote n'était pas le procédé recommandé et choisi en vue d'une réalisation de cellules photovoltaïques puisque le procédé d'ingénierie de solvant (voir partie 4) donne lieu à des rendements beaucoup plus élevés [53].

Une étape de refroidissement des précurseurs avant dépôt, comme annoncé par le fabricant, fut ajouté pour notre cas, car celle-ci ne peut alors plus être assurée par le flux d'azote.

A l'INL, une étude préliminaire concernant les cellules solaires pérovskite a permis de trouver des solutions à l'inhomogénéité du dépôt, tel que l'usage d'un flux de gaz pour contraindre le solvant de la pérovskite à s'évaporer plus rapidement. Cependant, l'optimisation a été effectuée sur des substrats mésoporeux. De plus, le matériel actuel n'est pas compatible avec la technique utilisée. Cela contraint à un nouveau développement du dépôt de pérovskite que nous verrons dans la partie 3, après avoir introduit l'élaboration de la solution des précurseurs de pérovskite (partie 2).

## 2. Mise en solution des précurseurs de MAPI

En utilisant une pérovskite commerciale, on évite les problèmes de reproductibilité sur la solution de pérovskite. Cependant, il n'est alors pas possible de modifier les ratios des précurseurs permettant une plus grande liberté pour optimiser la cristallisation de la pérovskite. C'est pour cela qu'il a été décidé d'élaborer nous-même la solution de pérovskite, selon le procédé optimisé pour le *nanoimprint* et proposé par Pourdavoud et al. [150]

La préparation de la solution de précurseur de pérovskite nécessite de l'iodure de méthylammonium (MAI) (pureté  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), du tri-hydrate d'acétate de Plomb ( $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ) (pureté 99,999 %, Sigma Aldrich) et du N, N-DiMéthylFormamide (DMF) (pureté 99,8 %, Sigma Aldrich). L'ouverture, le stockage des produits ainsi que l'élaboration de la solution se font en boîte à gants sous atmosphère d'azote pour prévenir tout risque de dégradation par l'humidité ou l'oxygène. La solution de pérovskite est préparée en mélangeant 3 : 1 (ratio molaire) de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  :  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  dans du DMF, en introduisant le  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  dans le MAI. La solution est ensuite mélangée et chauffée à  $60^\circ\text{C}$  pendant au minimum une heure pour dissoudre tous les produits. Les valeurs de masse et de volume ont été choisies arbitrairement de sorte que la quantité de solution préparée soit suffisante pour environ 10 échantillons de  $4\text{ cm}^2$ . La solution se dégradant en quelques jours, même sous stockage d'azote, il n'est pas utile d'en préparer une grande quantité. En revanche, produire un très faible volume de solution est déconseillé en raison d'un manque de précision de la balance pour des masses inférieures à 100 mg. Les quantités utilisées dans cette thèse sont données dans le Tableau 6.

Précurseurs pérovskite		Masse molaire	Quantité	Ratio (MAI : $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ )
MAI		158,97 g/mol	<b>787 mg</b>	3 : 1
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$		379,33 g/mol	<b>626 mg</b>	

Solvant	Masse molaire	Masse volumique	Volume	Ratio (% massique de la solution)
DMF	73,09 g/mol	0,9445 g/cm <sup>3</sup>	<b>0,762 mL</b>	33,7 %

Tableau 6. Quantités et propriétés des précurseurs et solvant utilisés pour cette thèse

Les résultats concernant le dépôt de cette pérovskite seront présentés section 8. Dans la suite, le développement et l'optimisation du dépôt a été effectué avec la pérovskite commerciale Ossila, pour éviter un problème de reproductibilité au niveau de la solution. Les résultats obtenus restent cependant valables pour la pérovskite élaborée au laboratoire, et seront repris pour celle-ci à la fin de l'optimisation. La pérovskite Ossila a servi au développement du dépôt à la tournette ainsi qu'à des tests de nanoimpression, tandis que la pérovskite synthétisée au laboratoire a été utilisée pour la nanoimpression et la réalisation des cellules solaires.

## 3. Développement du dépôt par centrifugation

Dans cette partie, nous décrivons une étude visant à optimiser la qualité du dépôt de pérovskite en fonction des paramètres de la tournette.

Afin de développer un processus qui soit comparable aux conditions de dépôt sur la base d'une cellule solaire pérovskite, les dépôts de pérovskite sont effectués sur une couche de 20 nm de  $\text{TiO}_2$  déposé par Atomic Layer Deposition (ALD) sur un substrat de silicium.

Pour pouvoir évaluer la qualité des couches, nous définissons ici la notion de taux de recouvrement. Ce taux est la proportion de surface de pérovskite sur l'échantillon. Plus il est grand, plus le film est homogène et continu. Ce taux est obtenu par traitement numérique de l'image, grâce à l'ajout d'un seuil de couleur (noir/blanc) qui permet de dissocier les trous (en noir sur la Figure 37) de la pérovskite (en blanc sur la Figure 37) et de calculer le rapport entre pixels blancs et pixels noirs.

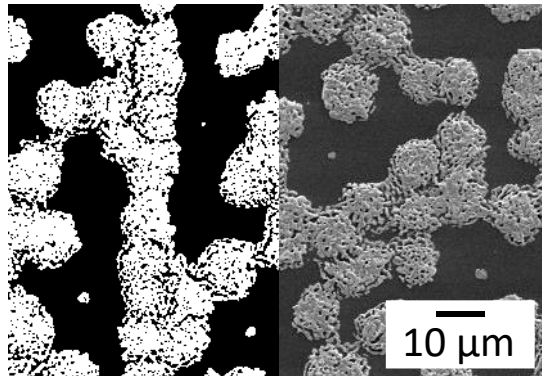


Figure 37. Image MEB d'un dépôt de pérovskite avec (à gauche) et sans (à droite) l'ajout d'un seuil de couleur noir/blanc. Le taux de recouvrement ici est de 45 %

### 3.1. Préparation de l'échantillon

L'étape de nettoyage est un point important puisqu'elle permet d'enlever une grande partie des poussières se trouvant sur l'échantillon. Ces poussières sont d'autant de possibilités d'interférer avec le dépôt de pérovskite pendant l'étalement. De plus, ces corps étrangers sont des défauts dans le transport des porteurs de charges pour une cellule solaire. Il convient donc de nettoyer le substrat de toute pollution avant le dépôt. Pour cela, l'étape de nettoyage présente dans l'étude précédente a été adaptée pour une structure planaire. La durée des cycles (acétone / éthanol / isopropanol) est passée de 10 à 5 min en ultrasons. Le lavage à l'eau déionisée qui faisait suite aux trois premières étapes a été supprimé. Il servait à rincer l'isopropanol, mais l'étape de chauffage qui suit le nettoyage permet de sécher l'échantillon de tout solvant. Cette étape est effectuée sur plaque chauffante à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 min. En plus de supprimer les solvants, il a été montré que le chauffage de substrat avant le dépôt améliore grandement la cristallisation et le rendement des cellules solaires [180].

### 3.2. Influence de la durée de dépôt

En partant des résultats de Monnami et al. les paramètres retenus sont : une vitesse de rotation de 3000 rpm, et un temps de 30 sec. Le schéma du processus est montré Figure 38.

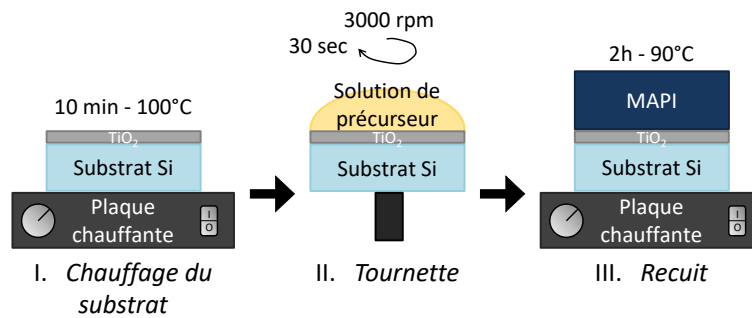


Figure 38. Schéma du procédé de dépôt de MAPI à la tournette

Un dépôt, suivi d'un recuit de deux heures à 90°C, réalisé dans ces conditions montre, au Microscope Electronique à Balayage (MEB), des agrégats de cristaux de pérovskite (voir Figure 39.a). On remarque, pour des temps de dépôts différents (entre 45 sec et 1 min), que la forme des cristaux change (Figure 39.b, c et d). Pour une durée de rotation plus longue, on retarde le recuit et donc la phase intense de cristallisation, ce qui amène des changements au niveau de la forme des cristaux. Le solvant utilisé, DMF, a un point d'ébullition élevé (153°C) et une faible pression de vapeur (2,6 mmHg à 20°C). Ces caractéristiques conduisent à une évaporation lente pendant le dépôt, et donc un faible degré de sursaturation. On obtient alors un nombre faible de nucléi qui, avec une croissance insuffisante, forment des agrégats. Malgré une modification des paramètres de la tournette, la pérovskite ne forme pas une couche homogène, mais seulement des îlots. Selon Jeon et al. la modification des conditions de *spin coating* ne permet pas d'obtenir une uniformité au niveau de la couche de pérovskite [53].

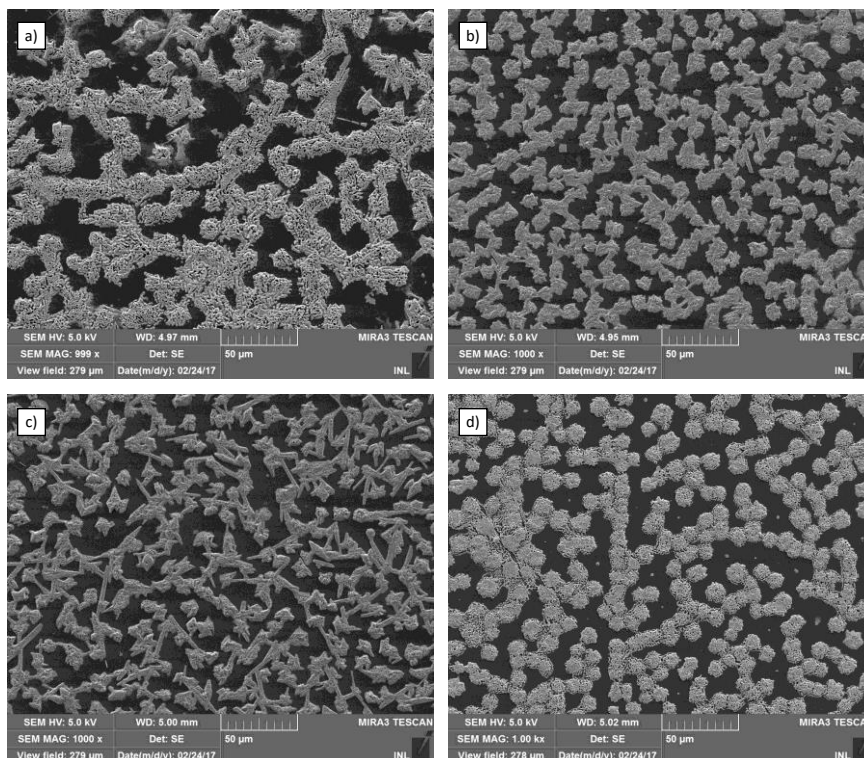


Figure 39. Images MEB d'un dépôt de pérovskite en fonction du temps de rotation de la tournette : a) 30 sec ; b) 45 sec c) 51 sec ; d) 1 min

Ces trous présents dans la couche sont problématiques pour la nanoimpression, et pour les cellules pérovskite. En procédant à une nanoimpression avec ces couches-ci, on ne va structurer

que les îlots, alors que le but est d'obtenir un cristal photonique de grande surface, sur toute la couche. De plus, avec des trous dans la couche de pérovskite, l'absorption de la lumière sera plus faible, et des courts-circuits seront induits entre les contacts supérieurs et inférieurs [177]. On observe d'ailleurs les meilleurs rendements pour les plus hauts facteurs de remplissage de pérovskite [177].

## 4. Optimisation du solvant

Comme signalé précédemment, le dépôt forme des nucléi dont la croissance est faible, ce qui amène à des couches de pérovskite constituées d'agrégats. La phase de croissance doit donc être accélérée. L'ajout d'un flux de gaz n'étant pas possible, nous nous sommes tournés vers l'ajout d'un solvant pendant la phase de dépôt. Après avoir déposé la pérovskite, on applique un solvant organique, tel que le toluène ou le chlorobenzène, sur le film pendant le *spin coating*. Ces solvants organiques vont abaisser la solubilité des précurseurs de pérovskite dans le DMF (ou tout autre solvant utilisé dans la solution de pérovskite), et amener à une nucléation rapide [53], [181].

En 2016, Kara et al. ont ainsi montré que le choix du solvant était important [180]. Par exemple, le chloroforme donne lieu à des couches non uniformes. Le dichlorométhane ne permet pas d'avoir des résultats reproductibles. Tandis que le toluène donne les mêmes résultats (cristallisation uniforme de grands cristaux) dans 90 % des cas. C'est pour cela que l'étude recommande d'utiliser 20  $\mu$ L de toluène.

### 4.1. Influence de la quantité de solvant

L'impact de l'ajout de solvant est testé avec le dépôt de 20  $\mu$ L de toluène à 10 sec du début de rotation de la tournette. On observe sur la Figure 40 une augmentation de la quantité de pérovskite sur le substrat par rapport à un dépôt sans toluène (Figure 39). Le taux de recouvrement augmente sensiblement en passant de 55 % à 65 %. En ajoutant du toluène pendant le dépôt, la cristallisation a donc lieu plus rapidement, ce qui permet de recouvrir une plus grande surface.

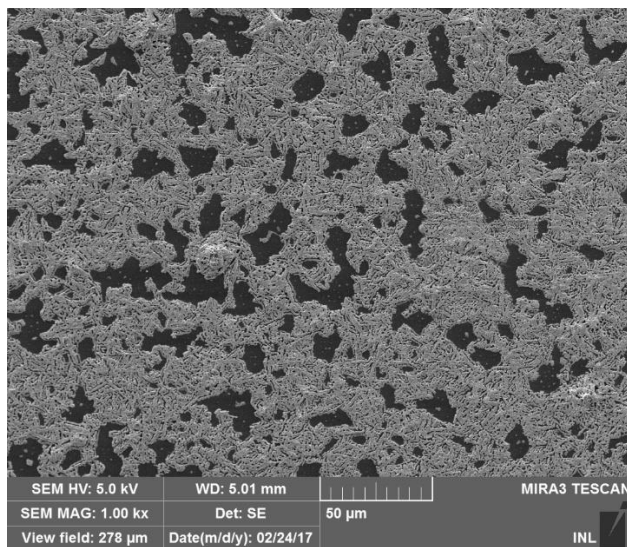


Figure 40. Image MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec ingénierie de solvant (20  $\mu$ L de toluène)



Une étude sur l'influence de la quantité de toluène sur la couche de pérovskite montre que plus la quantité de toluène baisse, et plus la taille des grains augmente [180]. Avec des cristaux de plus grande taille, la couche de pérovskite comporte moins de joints de grains, ce qui, en parallèle, améliore la diffusion des porteurs, et donc les performances des cellules solaires. Dans cette étude, le rendement passe de 9,54 % avec 20  $\mu\text{L}$  de toluène à 6,43 % pour 80  $\mu\text{L}$  de toluène. Cependant, dans leur étude, ils ne considèrent pas de volume en dessous de 20  $\mu\text{L}$ , alors que l'on s'attendrait à ce qu'avec 10  $\mu\text{L}$  de toluène, les performances de cellules augmentent du fait d'un meilleur recouvrement de pérovskite sur le  $\text{TiO}_2$ . En effet, en utilisant une quantité de toluène de 10  $\mu\text{L}$  sur un dépôt, nous avons montré que l'uniformité et le recouvrement de la couche de pérovskite est fortement améliorée (voir Figure 41).

La couche de pérovskite n'est plus composée d'agrégats, mais de cristaux qui se sont en contact les uns aux autres. Le taux de recouvrement a augmenté fortement en limitant l'ajout de toluène à 10  $\mu\text{L}$ , pour atteindre 85,3 %. Grâce au logiciel ImageJ, on peut également déterminer le nombre de trous, ainsi que leurs surfaces. Pour ce dépôt, nous trouvons 28 000 trous par  $\text{mm}^2$  pour une surface moyenne de trou de  $4,3 \mu\text{m}^2 \pm 6,1$ .

Sur la Figure 42, on peut voir la variation du taux de recouvrement en fonction de la quantité de solvant. On trouve un optimum pour 10  $\mu\text{L}$ .

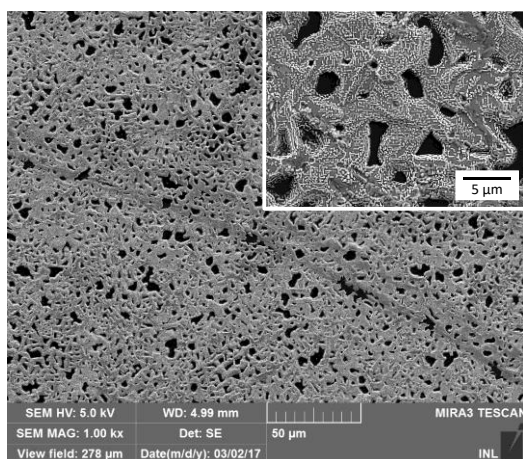


Figure 41. Image MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec 10  $\mu\text{L}$  de toluène

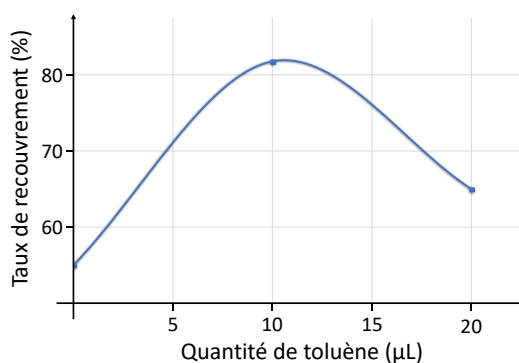


Figure 42. Variation du taux de recouvrement de la couche de pérovskite en fonction de la quantité de toluène déposé pendant le spin coating

## 4.2. Impact du solvant sur la durée de cristallisation

Des tests ont également été réalisés dans l'optique d'analyser l'influence du moment où le solvant est ajouté. En effet, le toluène accélérant la cristallisation, il faut l'ajouter au moment propice pour obtenir un équilibre entre la nucléation et la phase de croissance. Dans l'étude de Jeon et al., ce temps est fixé à 10 sec [53]. Nous pensons qu'il s'agit là de laisser la rotation se faire sans toluène afin de permettre aux précurseurs de pérovskite de s'étaler correctement sur le substrat et de laisser se former suffisamment de nucléi pour un bon recouvrement. Dans notre étude, plusieurs temps ont été testés, de 5 à 15 sec par pas de 5 sec. Les résultats des couches observées au MEB sont montrés sur la Figure 43. Les résultats du calcul du nombre de trous et leurs surfaces, ainsi que le taux de recouvrement de chaque couche sont reportés dans le Tableau 7.

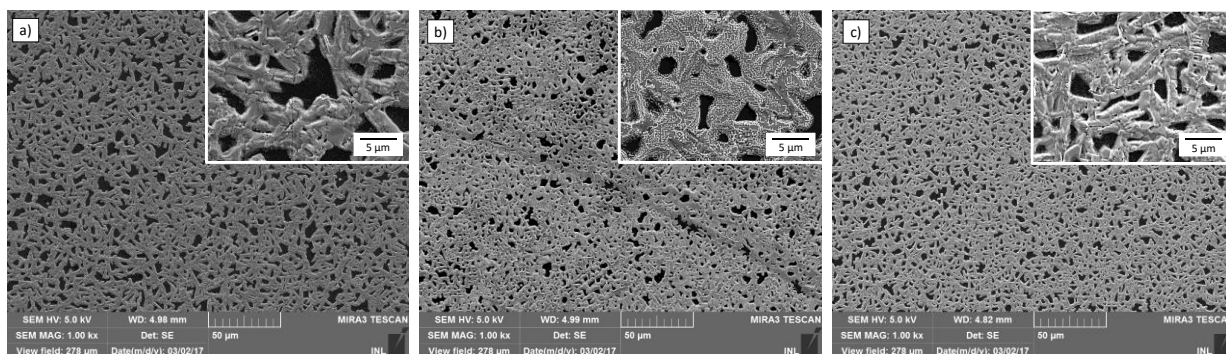


Figure 43. Images MEB d'une couche de pérovskite à la suite d'un dépôt avec ingénierie de solvant. Le temps avant dépôt du toluène est de : a) 5 sec ; b) 10 sec ; c) 15 sec. L'insert est un grandissement au MEB de chaque image

Temps avant dépôt du toluène	5 sec	10 sec	15 sec
Nombre de trous par mm <sup>2</sup>	21 456	28 013	32 931
Surface moyenne des trous (µm <sup>2</sup> )	7,9	4,3	4,7
Taux de recouvrement	82,5 %	85,2 %	83,2 %

Tableau 7. Synthèse du nombre de trous ainsi que leurs surfaces, et le taux de recouvrement de chaque couche en fonction de la durée d'ajout du toluène

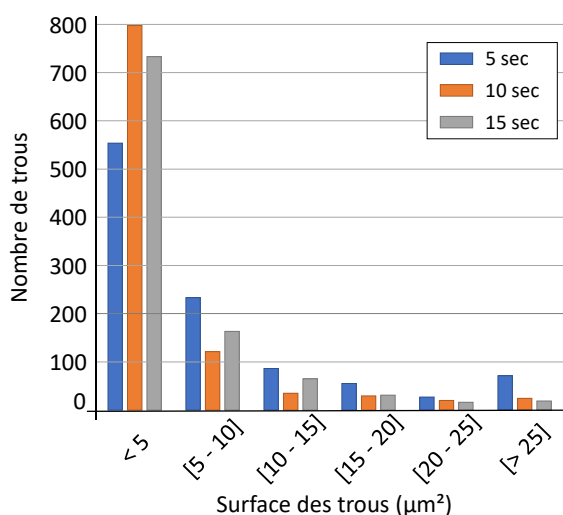


Figure 44. Histogramme de la répartition des surfaces de trous en fonction de la durée d'ajout du toluène

A première vue, les différentes couches se ressemblent. D'ailleurs, le taux de recouvrement ne fluctue que très peu. Pourtant, lorsque l'on s'intéresse de plus près aux caractéristiques des trous, on observe une grande différence. Lorsque l'ajout de toluène est réalisé seulement 5 secondes après la mise en rotation, le nombre de trous dans la couche est faible comparé aux autres résultats. Cependant c'est aussi pour ce temps que la surface moyenne des trous est la plus élevée. En effet, il y a un nombre important de trous de grande surface (plus de 6 % des trous ont une surface supérieure à 25 µm<sup>2</sup> (voir Figure 44)), et certains peuvent avoir une surface de 80 µm<sup>2</sup>. Il se pourrait que si l'ajout de toluène est trop rapide, il n'y a pas le temps pour avoir un grand nombre de nucléi répartis sur toute la surface, amenant à des trous de grandes surfaces. On peut d'ailleurs voir sur l'histogramme de la Figure 44, qui représente la répartition du nombre de trous en fonction de leurs surfaces, que pour un ajout de toluène au bout de 10 et 15 secondes, le nombre de trous de grandes surfaces est très faible par rapport au nombre de trous

inférieur à  $10 \mu\text{m}^2$ . Les plus grands trous ont d'ailleurs une surface d'environ  $50 \mu\text{m}^2$ . Les écarts entre le nombre de trous et leurs surfaces en fonction de la durée de l'ajout du toluène peuvent aussi être dus à un manque de reproductibilité dans le procédé d'ingénierie de solvant (voir partie 7.1).

L'ajout de  $10 \mu\text{L}$  de toluène au bout de 10 secondes de *spin coating* permet donc de remplacer le flux d'azote, et d'obtenir une meilleure couche de pérovskite, tant en termes de recouvrement que d'uniformité. Cependant, agir sur la croissance ou le nombre de cristaux n'est pas suffisant pour recouvrir l'ensemble du substrat.

## 5. Traitement de surface

Nous avons vu qu'en agissant sur la pérovskite au moment de la cristallisation, la qualité du film obtenu peut être améliorée. Il est également possible d'agir sur le substrat pour modifier sa mouillabilité par rapport à la pérovskite, en particulier au travers de l'énergie de surface du  $\text{TiO}_2$ .

Il existe plusieurs moyens pour cela : exposer le  $\text{TiO}_2$  à une lampe UV [182], [183], passer le  $\text{TiO}_2$  aux ultrasons [184] ou l'exposer à l'ozone sous UV [185]. Parmi ces techniques, nous avons opté pour l'ozoneur, car cela permet également de nettoyer la surface des substrats, ce qui est d'ailleurs très utilisé pour les surfaces de silicium [186], [187]. Le principe est simple : deux lampes UV haute intensité illuminent l'échantillon à deux longueurs d'ondes différentes, 185 nm et 254 nm. L'oxygène ( $\text{O}_2$ ) présent dans le système est dissocié par le rayonnement ultraviolet de la lampe de longueur d'onde 185 nm, produisant deux oxygènes atomiques ( $\text{O}^*$ ). Ces radicaux libres peuvent réagir avec l'oxygène présent et créer des molécules d'ozone ( $\text{O}_3$ ). Le rayonnement UV à 254 nm qui n'est pas absorbé par l'ozone, va être absorbé par les liaisons chimiques organiques présentes en surface du substrat. Pendant l'absorption, il y a création d'états excités ou de radicaux organiques. Ces espèces réactives vont se décomposer en espèces volatiles telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou en composés organiques à chaîne courte, lorsqu'elles entrent en contact avec les molécules d'ozone. Ces composés volatiles sont ensuite désorbés de la surface.

### 5.1. Influence du traitement par ozone sur le dépôt

Pour Mills et al. l'hydrophilie du  $\text{TiO}_2$  est obtenue en supprimant les composés organiques hydrophobes de la surface [185]. D'après Lee et al. l'amélioration du taux de recouvrement est maximisée pour un traitement UV-ozone de 10 min [188]. La modification de la surface après exposition à l'ozone est quantifiable grâce à la mesure de l'angle de contact. Il représente l'angle dièdre formé par la surface d'un solide et celle d'un liquide le long de leur ligne de contact. Le solide est hydrophile lorsque l'angle est inférieur à  $90^\circ$ , et hydrophobe lorsqu'il est supérieur à  $90^\circ$ . Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  et de l'eau, l'angle de contact est de  $53^\circ$ , et lorsque l'on expose le  $\text{TiO}_2$  aux UV-ozone, l'angle de contact diminue à  $26^\circ$ . L'hydrophilie du  $\text{TiO}_2$  est donc augmentée quand on l'expose aux UV-ozone (voir Figure 45).

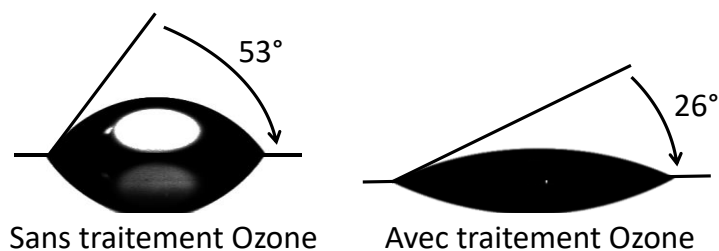


Figure 45. Photographie d'une goutte d'eau avec l'angle de contact représenté, sur un substrat sans (à gauche) et avec (à droite) traitement UV-ozone

L'étape de l'ozonneur est introduite entre le nettoyage et l'étape de chauffage du substrat et dure 10 minutes. Le test a été effectué sans toluène, pour pouvoir analyser séparément les effets d'une exposition aux UV-ozone. L'échantillon a été caractérisé au MEB et l'image est présentée sur la Figure 46.

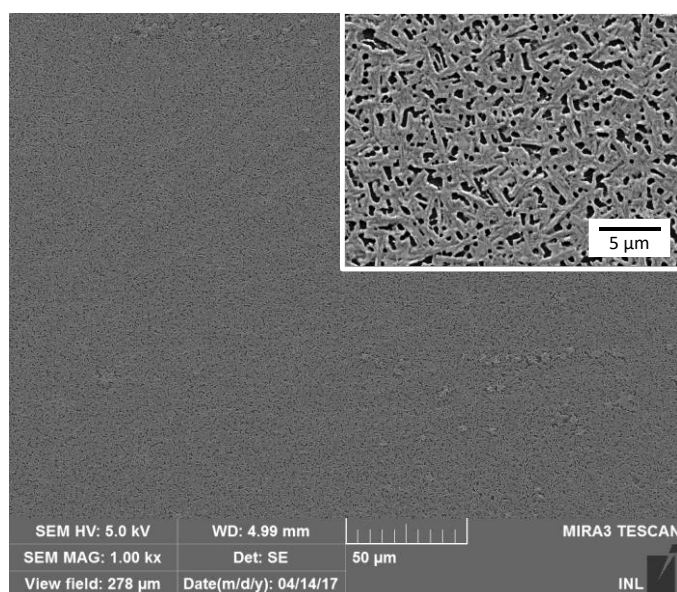


Figure 46. Image MEB d'une couche de pérovskite déposée sur un substrat ayant subi un traitement à l'ozone. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.

Au fort grandissement, on observe un nombre important de trous. Après calcul, il y aurait 623 000 trous sur une surface d'1 mm<sup>2</sup>. C'est vingt fois plus que pour le procédé d'ingénierie de solvant. Cependant, le taux de recouvrement est plus élevé lorsque l'on expose le substrat aux UV-ozone (88,21 %). En effet, bien qu'il y ait énormément plus de trous, ceux-ci sont largement inférieurs en termes de surfaces. Les trous présents dans la couche ont une surface moyenne de 0,176 µm<sup>2</sup>.

L'exposition à l'ozone sous UV du TiO<sub>2</sub> permet ainsi d'obtenir une surface plus propre et hydrophile. L'augmentation de la mouillabilité du TiO<sub>2</sub> permet d'avoir un nombre de sites de nucléation plus important. Cependant, sans procédé particulier pendant le *spin coating*, la cristallisation de la pérovskite est lente et la croissance des cristaux ne permet pas de joindre tous les nucléi ensemble, amenant à un grand nombre de trous.

## 5.2. Optimisation du solvant après traitement ozone

En combinant les procédés d'UV-ozone et d'ajout de solvant, on s'attend à avoir un grand nombre de sites de nucléation, ainsi qu'une croissance importante des cristaux. Une image MEB d'un échantillon combinant ces deux procédés est présentée sur la Figure 47.

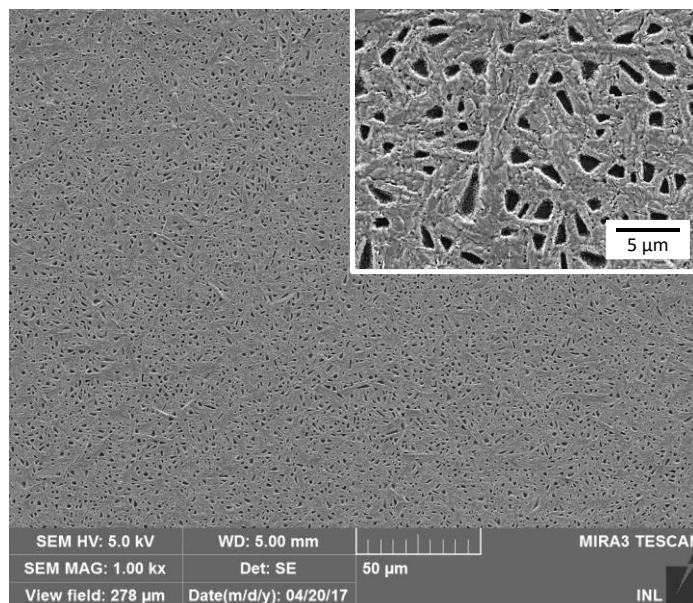


Figure 47. Image MEB d'une couche de pérovskite déposé par ingénierie de solvant sur un substrat ayant subi un traitement à l'ozone. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.

Un taux de recouvrement de 90,4 % est obtenu. L'UV-ozone n'a donc pas d'incidence sur l'effet du toluène et l'association de ces deux procédés permet d'obtenir une couche presque continue, de faible porosité. On remarque un nombre de trous moins important (121 000 trous par  $\text{mm}^2$ ) que pour un dépôt sans ajout de solvant. L'accélération de la cristallisation par l'ajout de toluène, permet une croissance plus étendue des cristaux, recouvrant une part importante de la surface. Il reste cependant des trous, de surface moyenne  $0,647 \mu\text{m}^2$ , dans la couche.

Grâce à une préparation de surface adaptée, il est ainsi possible d'obtenir une couche homogène de pérovskite. Des pores subsistent toujours, mais ils sont de très petites tailles. Cette étude nous permet de conclure qu'une simple étape de nettoyage ne suffit pas, il faut aussi traiter l'échantillon aux UV-Ozone pour une élimination totale des composés organiques qui sont présents sur la surface de l'échantillon.

## 6. Contrôle de l'environnement

En travaillant à l'air, la pérovskite est soumise à l'humidité et à l'oxygène, ce qui peut la dégrader. Pour éviter ce phénomène avant et pendant la recristallisation, la majorité des travaux référencés réalisent le dépôt en boîte à gants, une enceinte étanche dotée d'une atmosphère inerte. Dans le cas de manipulations impliquant la pérovskite, le gaz utilisé est l'azote, et les concentrations d'oxygène ( $< 2 \text{ ppm}$ ) et d'humidité ( $< 1 \%$  relative) sont très faibles.

Pour le test de dépôt de pérovskite en environnement contrôlé, les paramètres utilisés sont les mêmes que pour les essais précédents (ozonneur : 10 min ; chauffage du substrat : 10 min / 100°C ; *spin-coating* : 3000 rpm / 30 sec ; recuit : 90°C / 2 h). La tournette est la même et a été introduite dans la boîte à gants. Il a été choisi de chauffer le substrat, pour la préparation de surface et pour le recuit, dans la boîte à gants pour un contrôle de l'environnement tout du long du procédé de cristallisation. Enfin, cet essai a été réalisé sans ajout de solvant pour étudier spécifiquement l'influence de l'environnement sur la qualité de la couche de MAPI. Une observation au MEB, Figure 48, du film de pérovskite après dépôt et recuit à l'intérieur de la boîte à gants montre un taux de recouvrement de 100,0 %.

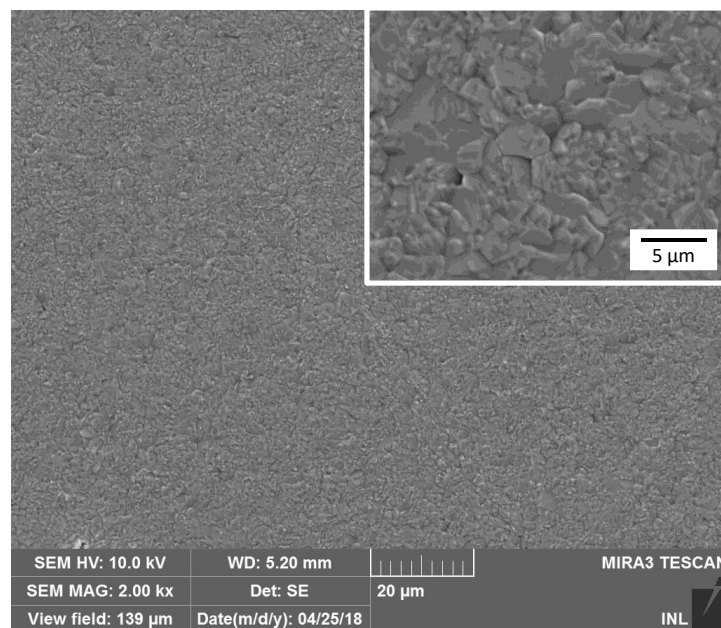


Figure 48. Image MEB d'une couche de pérovskite déposée en boîte à gants. Notez l'échelle plus réduite que pour les précédentes images. L'insert est un grandissement au MEB de l'image.

La couche est continue sur toute sa surface. En comparaison avec les autres méthodes utilisées pour le dépôt, nous pouvons voir qu'il n'y a aucune porosité et il est possible de voir des joints de grains. Il est probable que lors d'un dépôt à l'air libre, la pérovskite réagit avec l'environnement et sa croissance en est affectée. Tandis que sous boîte à gants, sans humidité ou oxygène, la pérovskite peut croître entièrement, recouvrant ainsi la totalité du substrat.

La mesure de la taille des grains donne un écart de quelques centaines de nanomètre à plusieurs micromètres, pour une taille moyenne de 1,6 µm. Ces résultats sont concordants avec la littérature pour des précurseurs MAPI-Cl [20], [175].

La sensibilité de la pérovskite à l'humidité et à l'oxygène ne permet donc pas d'élaborer une couche à haut facteur de remplissage par un procédé de dépôt à la tournette à l'air libre. Un contrôle de l'environnement est essentiel pour un dépôt de MAPI conforme et homogène. En optimisant les paramètres de préparation de surface, de dépôt, de recuit (qui sont reportés dans le Tableau 8), et grâce à un environnement contrôlé, le dépôt de pérovskite peut conduire à une couche homogène et un taux de recouvrement maximal.

	Méthode utilisée	Temps
Préparation de surface	Ozoneur	10 min
	Vitesse tournette	Temps tournette
Dépôt	3000 rpm	30 sec
	Température du recuit	Temps du recuit
Recuit	90°C	2 h

Tableau 8. Paramètres optimisés du dépôt de pérovskite en boîte à gants

## 7. Reproductibilité

Les techniques précédentes ont mis en avant une amélioration de la qualité de la couche de pérovskite. Pourtant, beaucoup de tests se sont révélés inexploitable. De nombreuses inhomogénéités au niveau du substrat, une impossibilité de retrouver le résultat obtenu, nous ont amenés à nous interroger sur la reproductibilité d'un tel dépôt. Par exemple, des études sur l'ingénierie de solvant montraient déjà que la reproductibilité pouvait varier en fonction des solvant et des quantités utilisés [180], [189]. Eperon et al. trouvaient des écarts allant jusqu'à 10 % sur le taux de recouvrement [177].

On se penchera, dans cette partie, sur les origines de la non-reproductibilité de certains résultats, pour un dépôt à l'air libre avec et sans ajout de solvant, puis pour un dépôt en environnement contrôlé.

### 7.1. Environnement air libre

Plusieurs tests ont amené à des résultats différents bien que réalisés selon les mêmes procédés et paramètres. Un exemple est présenté Figure 49. Pour deux dépôts le même jour, à la suite, on observe des cristaux de formes et de tailles différentes.

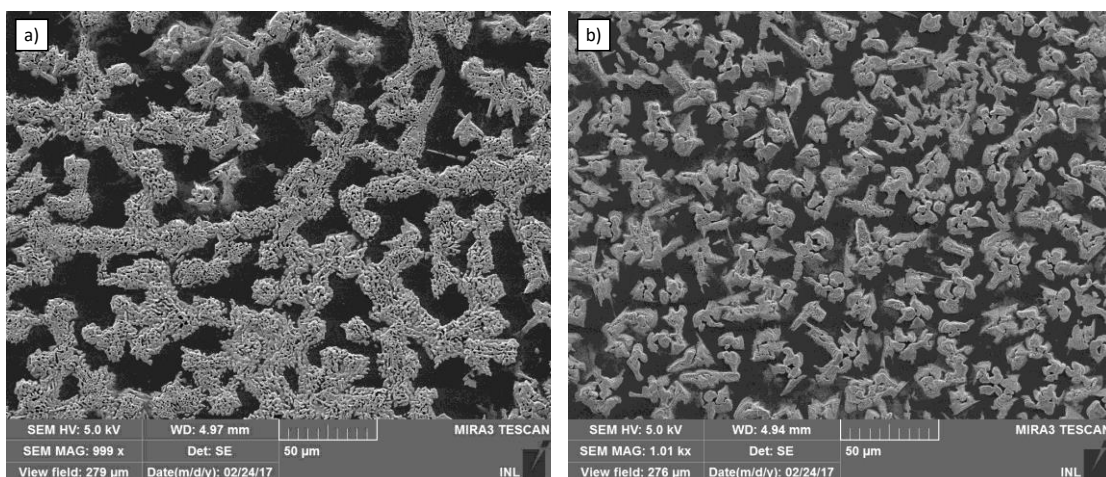


Figure 49. Comparaison de 2 images MEB d'une couche de pérovskite déposée suivant les mêmes paramètres

Ici, nous regroupons les conditions expérimentales qu'il est nécessaire de bien contrôler pour un procédé reproductible.

- Le dépôt du précurseur sur le substrat : la tournette doit être stable et bien à plat, pour éviter que le précurseur coule hors du substrat. Il faut également bien positionner le précurseur au centre de l'échantillon pour que le liquide s'étale uniformément sur toute la surface.
- La mise en route de la tournette : le moment entre le dépôt de la pérovskite sur le substrat et le lancement du *spinner* est critique. En effet, il faut que la pérovskite ait le temps de commencer à s'étaler. Cependant, un délai trop important (au-delà d'une dizaine de secondes) entre l'étalement et la mise en rotation de la tournette va permettre au solvant de la pérovskite de commencer à s'évaporer à une vitesse lente. Cela entraîne un faible degré de sursaturation, ce qui favorise la croissance cristalline d'un petit nombre de noyaux existants. L'évaporation du solvant lors de l'étalement est plus rapide et améliore le dépôt.
- Le délai entre la fin de l'étalement et le recuit : la cristallisation est influencée par le recuit, et un retard différent avant de le démarrer peut modifier la croissance de la pérovskite et donc la qualité de la couche.
- Le nettoyage de la tournette : le surplus de solution est évacué pendant l'étalement et se retrouve sur les parois de la tournette. De plus, celle-ci est dotée d'un capot pour éviter la projection de la solution. Cependant, pendant l'étalement, le DMF est évaporé et stagne dans la tournette. La réalisation d'un deuxième échantillon immédiatement après le premier, amène à réaliser l'étalement dans un environnement contenant une forte proportion de DMF, ce qui retarde l'évaporation de celui-ci dans la solution de précurseur de pérovskite.
- La sensibilité de la pérovskite : la pérovskite est extrêmement sensible à l'humidité et à l'oxygène, un dépôt à l'air libre affecte particulièrement sa cristallisation lorsque celle-ci n'est pas optimisée pour s'effectuer rapidement.
- L'ingénierie de solvant : la hauteur entre la pipette et l'échantillon n'est pas mesurée et peut être différente pour chaque dépôt. En fonction de cette hauteur, l'impact du toluène ne sera pas le même, et il réagira différemment avec les précurseurs de la pérovskite. Un système mécanique et modifiable pourrait être une solution pour améliorer la reproductibilité.

Ces facteurs sont donc des critères à prendre en compte pour pouvoir obtenir une reproductibilité dans le dépôt de pérovskite à l'air libre.

## 7.2. Boîte à gants

Lors du dépôt sous boîte à gants, le taux de recouvrement est de 100 %. Pourtant, il existe des variations dans la qualité des couches. Les étapes sont les mêmes que pour un dépôt à l'air libre, et les causes de non-reproductibilité discutées dans la partie 7 sont également valables pour un dépôt dans une enceinte contrôlée. On peut noter que certaines causes étaient liées à la dégradation de la pérovskite avant sa cristallisation, et que sous atmosphère inerte cet effet est réduit.



Le taux d'humidité et d'oxygène n'est pas constant et peut être modifié à la suite d'une utilisation de produit chimique, ou de l'insertion d'équipement qui dégaze. Pour éviter une fluctuation de ce taux, la boîte à gants est mise en balayage constant de flux d'azote au minimum 2h avant, et pendant les manipulations, de sorte à évacuer au plus vite l'oxygène et l'humidité. La reproductibilité est ainsi bien meilleure en boîte à gants, et on remarque un facteur de remplissage maximal pour chaque dépôt.

On observe finalement une disparité entre des échantillons préparés suivant un processus sans contrôle de l'environnement, à cause de l'humidité qui vient altérer la surface lors de la formation du film [177]. La technique d'ingénierie de solvant, utile dans le cas d'un procédé à l'air libre, apporte certes une meilleure cristallisation mais sa reproductibilité est difficilement contrôlable manuellement. C'est pour cela que nous n'utilisons pas cette technique pour notre dépôt. Le problème de sensibilité de la pérovskite reste le facteur majeur expliquant les différences observées. En appliquant le procédé sous atmosphère inerte, la dégradation du MAPI est réduite de façon importante pendant la cristallisation. La reproductibilité s'en trouve améliorée et les couches obtenues sont homogènes et dépourvues de pores. Cependant, le moyen de dépôt de pérovskite à la tournette reste un procédé avec beaucoup de variations possibles, quel que soit le soin apporté.

## 8. Comparaison entre MAPI commercial et MAPI élaboré au laboratoire

L'utilisation d'une pérovskite commerciale permet de se soustraire du problème de répétabilité de la synthèse de la solution. Malgré ça, cela nous empêche d'avoir un contrôle sur la composition de la pérovskite, ce qui est essentiel pour le développement de la nanoimpression. C'est pour cela, qu'en parallèle de l'optimisation du dépôt de pérovskite avec une solution commerciale, nous avons choisi de réaliser notre propre solution de MAPI. Pour autant, tous les résultats des parties 3, 4, 5 et 6 sont généralisables à cette dernière.

Cependant, pour cette partie, nous repartons des paramètres de dépôt optimisés sous boîte à gants (Tableau 8) afin de comparer la qualité de la couche entre la pérovskite commerciale Ossila, et celle réalisée au laboratoire. Nous effectuons la même préparation de surface, et selon Pourdavoud et al. le recuit sera de 2h à 100°C [150].

Le résultat est présenté Figure 50. On remarque que les grains sont de tailles inférieures (entre 300 et 700 nm) dans le cas du MAPI élaborée au laboratoire. La pérovskite Ossila contient en plus du  $\text{PbCl}_2$  dans la solution. En rajoutant du chlore dans les précurseurs, la pérovskite se forme en plus gros cristaux [20], [175]. Dans le cas de cellules solaires, disposer de grands grains améliore les performances car il y a moins de joints de grains. Mais dans le cas de la nanoimpression, des cristaux de tailles supérieures au réseau peuvent bloquer la cristallisation dans les structures.

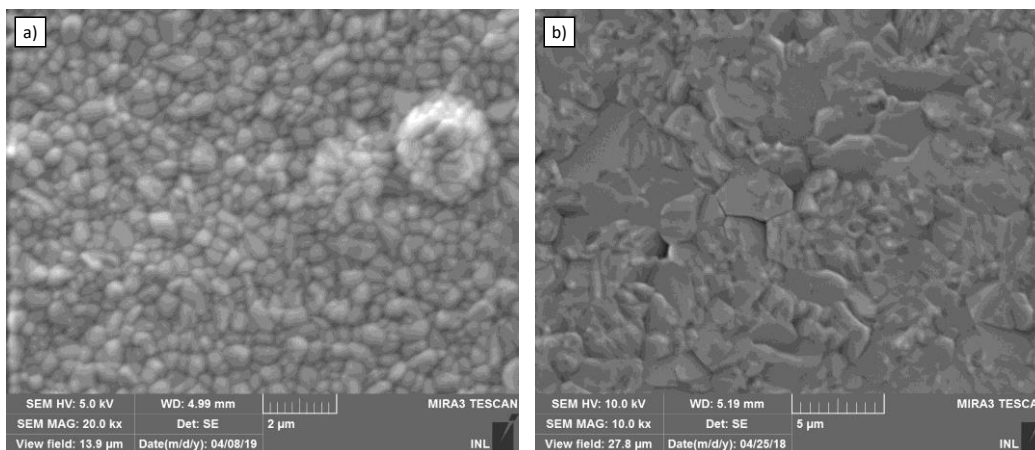


Figure 50. Images MEB d'une couche de pérovskite déposée dans des conditions d'élaboration similaires, avec : a) MAPI élaboré au laboratoire ; b) MAPI-Cl commercial

Pour compléter la caractérisation du MAPI réalisé au laboratoire, nous mesurons l'épaisseur de la couche en clivant l'échantillon avant de l'observer au MEB. La couche de pérovskite atteint une épaisseur de plus de 1  $\mu\text{m}$ . Une analyse AFM est également menée, Figure 51, pour connaître la rugosité RMS de la couche, qui est mesurée à 70,5 nm.

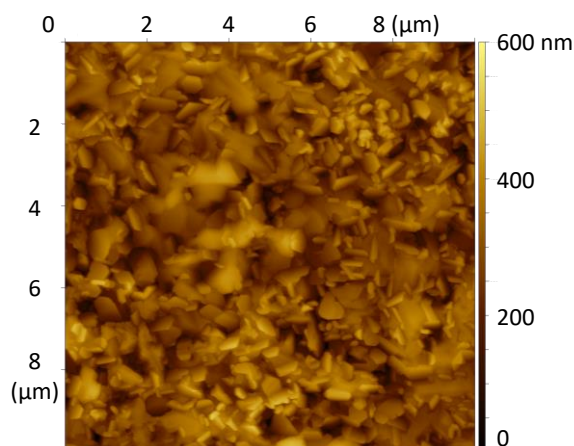


Figure 51. Image AFM d'une couche de pérovskite élaborée au laboratoire

Dans le but de connaître la composition et la phase de notre couche, l'échantillon est analysé par DRX. Le diffractogramme, présenté Figure 52, montre 4 pics, qui correspondent aux plans (110), (202), (220) et (222) caractéristiques du MAPI phase tétragonale.

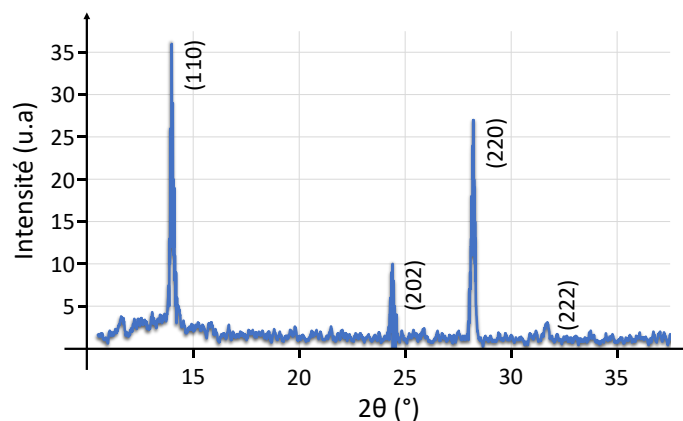


Figure 52. Courbe DRX d'une couche de pérovskite élaborée au laboratoire

Pour comparaison, le diffractogramme de la pérovskite commerciale est présenté Figure 53. Les pics (110), (220) et (222) sont également visibles. L'absence du pic (202) montre une orientation cristalline de la pérovskite commerciale mieux définie puisque concentrée sur 3 plans. On peut également voir un pic à  $12,8^\circ$  qui correspond à un pic de  $\text{PbI}_2$ . La pérovskite s'est donc en partie dégradée, à cause d'un contact avec l'air ambiant avant ou pendant la mesure puisque la mesure DRX est effectuée à l'air libre.

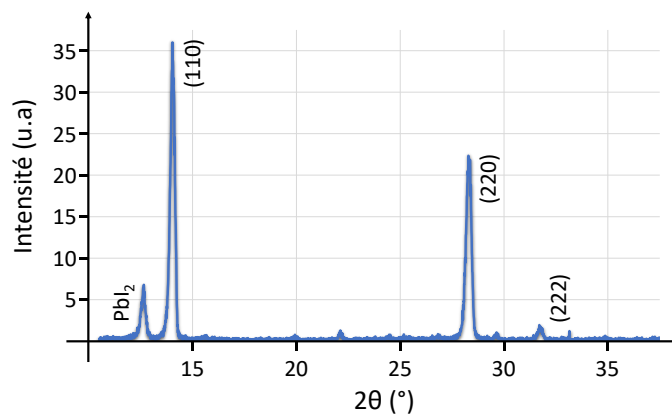


Figure 53. Courbe DRX d'une couche de pérovskite commerciale Ossila

Enfin, signalons que les problèmes de reproductibilité évoqués plus haut dans le cas de la pérovskite commerciale sont également rencontrés avec la pérovskite réalisée au laboratoire. Ceci est accentué par l'élaboration de la solution de pérovskite qui induit nécessairement des incertitudes supplémentaires, en particulier lors du pesage des produits.

## 9. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la première étude sur la pérovskite pour le solaire mise en œuvre au laboratoire afin de comprendre les mécanismes intervenant pendant le dépôt. L'objectif était d'obtenir un film sans pores et homogène, pour une réalisation de cellule photovoltaïque. Deux sortes de pérovskites ont été étudiées : une pérovskite commerciale Ossila, de structure  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , qui, grâce au chlore présent dans le précurseur, permet d'obtenir des grains de grande taille (environ  $1,6 \mu\text{m}$ ), et une pérovskite dont l'élaboration est effectuée au laboratoire. Cette dernière, de structure  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , va former des grains beaucoup plus petits (environ  $500 \text{ nm}$ ) mais est optimisée pour la nanoimpression.

Les premiers dépôts montrent des agrégats de pérovskite à la place d'une couche uniforme. C'est pour cela que des optimisations ont été effectuées dans le but d'améliorer la qualité de la couche. Nous avons tout d'abord ajouté du toluène pendant le dépôt pour accélérer la cristallisation, puis nous avons augmenté la mouillabilité du substrat par une exposition aux UV-Ozone, permettant d'arriver à une couche uniforme mais poreuse. Finalement, le recouvrement incomplet de la couche a été corrigé en contrôlant l'environnement grâce à un dépôt réalisé dans une boîte à gants. Le contrôle de l'environnement permet également de s'abstenir d'avoir recours à l'ingénierie de solvant, source d'un manque de reproductibilité.

Finalement, le procédé d'élaboration de la couche retenu est schématisé Figure 54. Il servira de point de départ pour le développement de la nanoimpression, qui sera présenté dans le Chapitre 3.

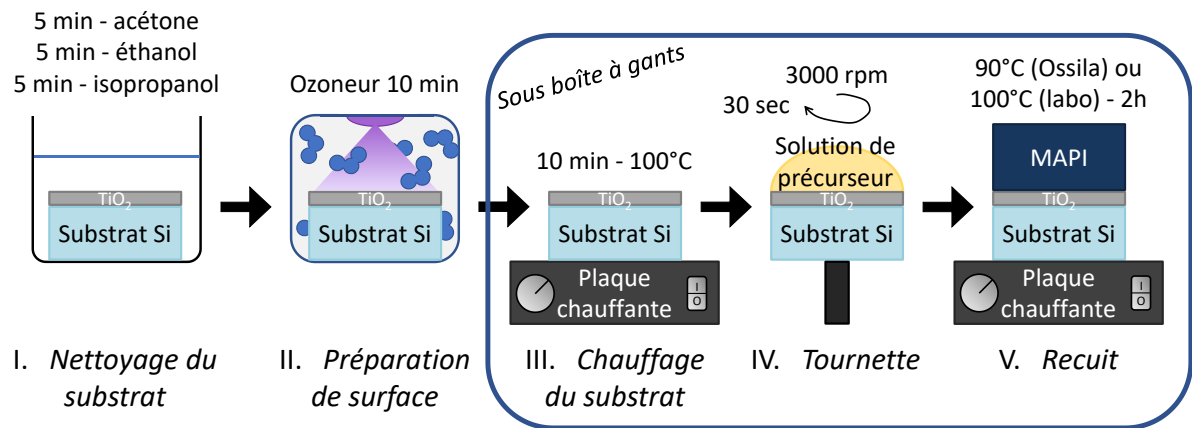


Figure 54. Schéma de la préparation du substrat et du dépôt de pérovskite



# Chapitre 3.

## Développement et optimisation de la nanoimpression de MAPI

Afin d'obtenir un effet de light trapping, il est nécessaire de réaliser un cristal photonique dont la période du réseau soit de même ordre de grandeur que  $\lambda_0/n$  ( $\lambda_0 \approx 800$  nm et  $n \approx 2$ ), soit environ 400 nm. Rappelons que le light trapping fonctionne mieux et est particulièrement pertinent dans les couches minces. Ces critères imposent un contrôle de l'épaisseur de la couche ainsi qu'un procédé haute résolution de structuration. En introduisant le réseau directement dans la couche de pérovskite, la cellule solaire n'a pas besoin de couches supplémentaires. C'est cette option qui a été choisie ; ainsi, il est nécessaire d'utiliser un procédé capable de structurer la pérovskite. Comme évoqué dans le Chapitre 1, la nanoimpression apparaît comme un moyen de structuration très adapté aux couches de pérovskite, nous avons donc exploré cette voie.

Ce troisième chapitre est dédié au développement ainsi qu'à l'optimisation du procédé de nanoimpression sur les pérovskites. Dans la première section de ce chapitre, nous nous intéresserons aux différentes étapes du procédé depuis la fabrication du moule, jusqu'au résultat final. Dans un second temps, nous décrirons le cheminement effectué pour l'obtention de la bonne épaisseur de couche de pérovskite. Pour terminer, nous verrons l'optimisation du procédé de nanoimpression, premièrement sur la pérovskite commerciale, puis sur la pérovskite élaborée au laboratoire.

### 1. Présentation générale de la nanoimpression

Dans cette partie, nous présenterons le dispositif de nanoimpression : la presse ainsi que les différentes étapes du procédé. Nous décrirons également la fabrication du moule et nous nous pencherons sur la technique de silanisation propre à la pérovskite.

#### 1.1. Présentation de la presse utilisée & du procédé associé

Pour des projets de collage moléculaire et de traitement thermique sous pression, une presse thermique était disponible au laboratoire (voir Figure 55). Nous l'avons donc utilisée pour les essais de nanoimpression. Il s'agit d'une presse de marque Rondol qui dispose de deux platines en acier inoxydable, avec chauffage intégré jusqu'à 300°C sur chaque platine.

Nos essais se sont concentrés entre 70°C et 100°C. Le refroidissement se fait grâce à un circuit d'eau intégré. La force maximum atteignable par cette presse est d'environ 98kN, et elle est mesurée à l'aide d'un capteur qui retranscrit la valeur sur un indicateur numérique. Au vu de la taille des échantillons (quelques cm<sup>2</sup>), la plage de force testée est de 0 – 15 kN. La presse est située dans un environnement ouvert et non contrôlé, accolée à la boîte à gants de façon à transférer rapidement les échantillons.



Figure 55. Photographie de la presse Rondol du laboratoire

Sur la Figure 56, nous pouvons voir l'enchaînement des étapes pour le *nanoimprint*. Celui-ci s'effectue après le dépôt à la tournette de la pérovskite (voir Chapitre 2). Ce dépôt est suivi d'un pré-recuit servant à évaporer une partie du solvant afin d'éviter la dégradation de la pérovskite avant le procédé d'impression. Après avoir subi une étape de silanisation, décrite dans la partie 1.3, le moule est déposé sur l'échantillon, le tout est ensuite placé sur la platine du bas de la presse. Un mouvement manuel permet à la platine du bas de monter jusqu'à entrer en contact avec celle du haut. Cette étape est délicate, car il doit y avoir juste contact et non pression pour ne pas imposer une contrainte élevée trop rapidement à l'ensemble moule-échantillon. Puis lentement, la pression est augmentée jusqu'à la valeur voulue. Pour que la cristallisation de la pérovskite s'effectue suivant les formes du moule, nous avons opté pour que la deuxième cristallisation se produise in-situ. Une fois la mise sous pression réalisée, le changement de consigne de température peut être effectué. Dès que la température désirée est atteinte (entre 70°C et 100°C), elle est stabilisée pendant un temps défini (ici 15 min). La température consignée est ensuite abaissée à la température ambiante. Pour éviter un choc thermique, on attend que la température ait atteint une valeur inférieure à 30°C pour relâcher la pression (voir Figure 57). Malgré la haute température, et le déroulement du processus sous condition atmosphérique, la pérovskite est protégée de la dégradation par le moule qui la recouvre [152].

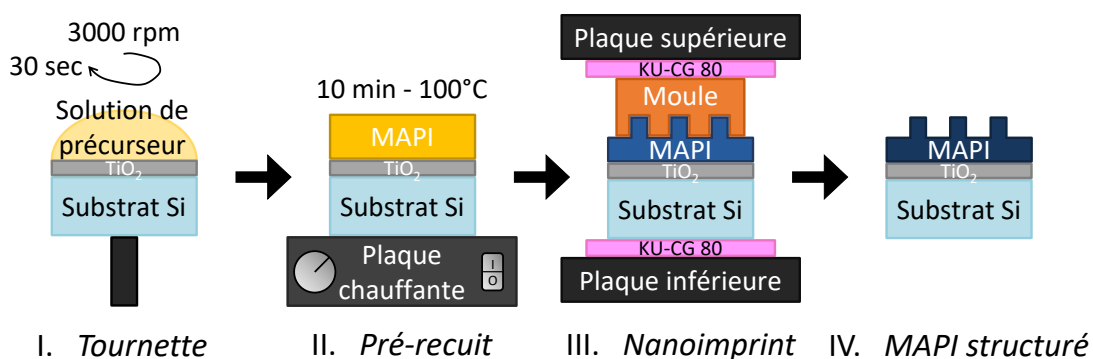


Figure 56. Etapes du procédé de nanoimpression

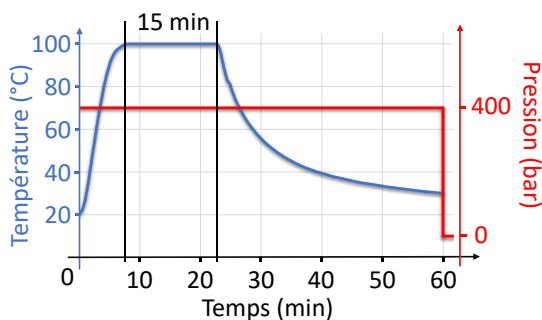


Figure 57. Graphique de la température et de la pression en fonction du temps pendant l'étape de nanoimpression

Dans l'optique d'amortir les chocs subis lors de la nanoimpression, nous avons inséré le moule et l'échantillon entre deux feuilles de fibre de verre renforcées de feuilles de silicone et remplis de céramiques thermiquement conductrices (KU-CG 80, de Boyd Corporation) [190]. Les plaques de la presse n'étant pas totalement planes et des petites particules pouvant s'y trouver malgré un nettoyage préalable, c'est aussi un moyen d'éviter des points de pression sur la face arrière du moule ou de l'échantillon. Avec la pression et la température, le moule, et cette feuille de fibre de verre se retrouvent liés entre eux sur la plaque de la presse du haut. Ainsi lors de la séparation des plaques, le moule et l'échantillon sont spontanément séparés, comme on peut le voir Figure 58. Cela évite de décaler le moule en tentant de l'enlever et donc de dégrader les structures. Le procédé diffère ainsi des travaux de Pourdavoud et al., qui nécessitaient l'utilisation d'une lame de rasoir pour séparer les deux éléments [150].

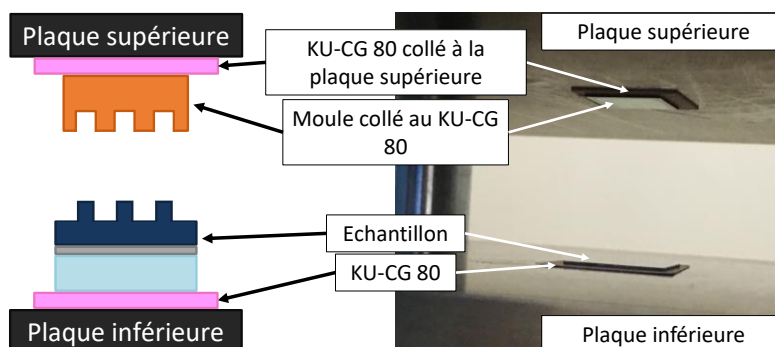


Figure 58. Schéma et photographie montrant le détachement du moule et de l'échantillon après relâchement de la pression

On peut noter que le moule est plus petit que l'échantillon (sur la Figure 58 : 1,6 cm<sup>2</sup> vs 3,61 cm<sup>2</sup>) car malgré une homogénéité théorique de l'épaisseur de la couche par *spin coating*, on retrouve le classique effet de bord qui se traduit par la présence d'un bourrelet en surépaisseur. Un moule de grande taille rentrerait ainsi préférentiellement en contact avec ce bourrelet (voir Figure 59).

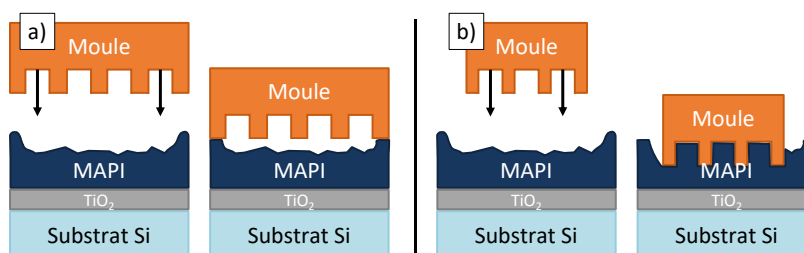


Figure 59. Schéma montrant le contact entre la pérovskite et le moule : a) lorsque le moule est de taille égale à l'échantillon ; b) lorsque le moule est plus petit que l'échantillon



## 1.2. Fabrication du moule

Le procédé de nanoimpression s'effectue avec un échantillon du matériau à structurer et un moule comportant les structures voulues. Nous avons fait le choix d'utiliser la lithographie interférentielle pour réaliser les structures sur le moule car c'est un procédé compatible avec la structuration de grande surface.

### 1.2.1. Préparation de l'empilement constituant le moule

Le procédé de lithographie interférentielle utilisé au laboratoire demande un masque dur pour la gravure et une couche d'anti-reflet sur le substrat. On peut satisfaire ces deux points avec une seule couche, la silice, déposée ici par Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), à partir de dichlorosilane et d'oxygène.

Une fois le masque dur déposé, on dépose par *spin coating* une couche de résine. On utilisera la MaN-2403 en tant que résine négative, dont la partie non exposée est dissoute, et la MaP-1203 comme résine positive où la partie exposée est dissoute (voir Figure 60).

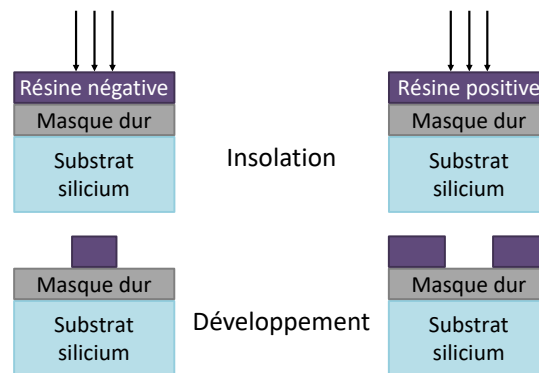


Figure 60. Schéma de la différence entre une résine négative et une résine positive

### 1.2.2. Lithographie interférentielle

La lithographie interférentielle permet de structurer une surface de plusieurs  $\text{cm}^2$ , l'insolation ayant lieu sur tout l'échantillon en même temps. Le principe est simple, et permet d'obtenir des structures périodiques 1D, et 2D de symétrie carrée ou triangulaire. Enfin, on peut faire varier la période de 150 nm à plus d'1  $\mu\text{m}$ .

La lithographie interférentielle repose sur le principe d'interférences. On obtient ce réseau d'interférences en utilisant un montage de type miroir de Lloyd. Il consiste à envoyer un faisceau laser sur un support constitué d'un porte échantillon et d'un miroir joint par un angle de 90 degrés (voir Figure 61). Le miroir réfléchissant l'onde lumineuse à 88 % sur l'échantillon va induire une différence de distance entre les faisceaux directs et réfléchis, ce qui crée les interférences. En amont, un filtre spatial est inséré entre le laser et le porte échantillon pour épurer le faisceau grâce à une lentille qui le focalise sur un pinhole de 10  $\mu\text{m}$ . Le pinhole diminue le bruit et fait diverger le faisceau sur le porte échantillon. L'ensemble a été réglé de telle sorte que le faisceau, la lentille et le pinhole soient parfaitement alignés pour obtenir une tâche homogène qui couvre le porte échantillon. Celui-ci se situe à environ 3 mètres du laser, ce qui permet de considérer le faisceau comme une onde plane. La taille finale du faisceau laser sur le support est d'environ 78,5  $\text{cm}^2$  (un disque de diamètre 10 cm). La taille des échantillons réalisables sur ce montage est de

l'ordre de  $5 \text{ cm}^2$ . Avec une puissance du laser de  $10 \text{ mW}$ , l'énergie reçue par la résine est de  $0,12 \text{ mW.cm}^{-2}$ , ce qui est suffisant pour que la durée du procédé ne dépasse pas la vingtaine de minutes.

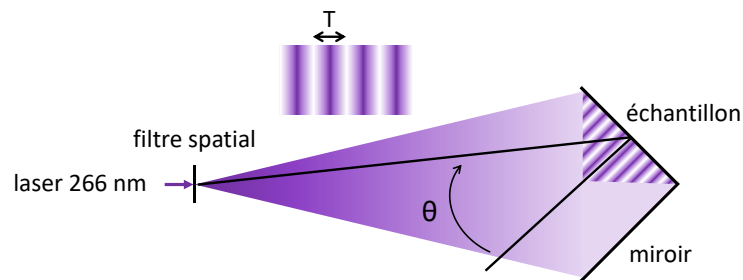


Figure 61. Schéma du montage de la lithographie interférentielle

Pour faire varier la période  $T$  du réseau, il suffit de modifier l'angle d'incidence du laser en orientant l'ensemble porte-échantillon – miroir dans la position voulue. En effet, la période peut être calculée selon l'équation (13) en fonction de la longueur d'onde du laser  $\lambda$  et de l'angle incident  $\theta$  [191] :

$$T = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (13)$$

Pour obtenir des réseaux 2D, il suffit de reproduire l'exposition après avoir retourné l'échantillon de  $90^\circ$  pour un réseau carré, ou de  $60^\circ$  pour un réseau triangulaire. Les structures obtenues varient en fonction de la résine choisie. Pour une résine positive, le développement donne lieu à des plots, tandis que dans le cas d'une résine négative, il s'agira de trous.

L'échantillon est ensuite immergé dans un bain de développeur pendant 15 secondes. Pour terminer, on plonge immédiatement l'échantillon dans un bain d'eau déionisée, et on le rince pendant 1 min pour nettoyer toute trace de développeur et ainsi éviter le surdéveloppement des motifs.

### 1.2.3. Gravure anisotrope / sèche

Une fois les motifs développés dans la résine, il convient de les transférer dans le silicium. Pour cela, on réalise une étape de gravure physico-chimique par Reactive Ion Etching (RIE). La gravure consiste à bombarder l'échantillon d'ions par l'action d'un plasma. Ce dernier est créé et polarisé lors de l'introduction de gaz dans la chambre qui réagissent à l'effet du champ électrique RF entre deux électrodes parallèles. Les ions, sous l'effet du champ électrique, bombardent le substrat et gravent le matériau. Un autre phénomène, chimique cette fois, se produit par réaction chimique entre les ions et la surface gravée.

La vitesse de gravure dépend des gaz introduits et des matériaux à graver. Pour que le transfert soit optimal, il faut que la sélectivité soit la plus grande possible. On définit la sélectivité comme le rapport de la vitesse de gravure du matériau à graver  $v_g$  sur la vitesse de gravure du masque  $v_m$ , soit :

$$S = \frac{v_g}{v_m} \quad (14)$$

On considère une bonne sélectivité lorsque  $S \gg 1$ . Lorsque la sélectivité est faible, le masque est gravé en totalité avant le transfert entier des motifs. Dans notre cas, cela se produit lorsque la résine est transférée dans le silicium. Pour éviter ce désagrément, on ajoute une couche de silice qui sert de masque dur. Les motifs sont transférés dans la silice puis étant donné la haute sélectivité  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ , on transfère les motifs dans le silicium.

Les étapes de gravure présentées Tableau 9, ont lieu en salle blanche et débutent par un nettoyage du réacteur. Un *descum* a ensuite lieu avec l'échantillon en place. Ce *descum* est un léger plasma oxygène qui va graver la résine pour d'une part, la lisser et d'autre part, enlever les résidus de résine qui peuvent rester collés sur le substrat dans les motifs et qui empêcheraient leurs bons transferts. On vient ensuite graver le masque dur à l'aide d'un plasma à base d'argon et de  $\text{CHF}_3$ , puis on effectue la gravure des motifs dans le silicium avec le couple de gaz  $\text{Ar}/\text{SF}_6$ . Toujours dans le réacteur de RIE, on termine par un retrait de la résine avec une gravure d' $\text{O}_2$ , plus puissante que pour le *descum*. Le retrait du masque dur n'est pas effectué par RIE car la gravure de la silice va également graver le silicium, on lui préfère une gravure chimique par Buffered Oxide Etch (BOE) qui est très sélective. Il suffit d'immerger le moule pendant 1 min dans la solution et de le rincer à l'eau déionisée.

Etape	Gaz	Pression (mT)	Puissance (W)	Temps (sec)
Nettoyage réacteur	$\text{O}_2$ (20 sccm) / $\text{Ar}$ (20 sccm)	100	100	300
<i>Descum</i>	$\text{O}_2$ (15 sccm)	15	60	90
Gravure $\text{SiO}_2$	$\text{CHF}_3$ (15 sccm) / $\text{Ar}$ (40 sccm)	15	60	2 x 340
Gravure Si	$\text{SF}_6$ (5 sccm) / $\text{Ar}$ (20 sccm)	15	60	180
Retrait résine	$\text{O}_2$ (20 sccm)	20	100	150

Tableau 9. Les différentes étapes de gravure pour transférer les motifs dans le silicium. Les temps sont à adapter en fonction de la profondeur de gravure voulue

En partant d'un substrat de silicium, il est possible d'obtenir un moule grande surface. En premier lieu, un dépôt par PECVD de 50 nm de silice, servant de masque dur est requis. Cette couche joue de plus le rôle d'un anti-reflet pour éviter les interférences qui s'établissent verticalement dans la résine du fait des réflexions de l'onde lumineuse sur le substrat. Il faut ensuite déposer la résine, effectuer la lithographie interférentielle et développer la résine pour former des motifs. Ces motifs sont ensuite transférés dans le masque dur, puis dans le silicium. Enfin, le retrait de résine par RIE et de la silice par BOE laissent révéler les motifs dans le substrat de silicium. Le processus complet est présenté Figure 62, et un exemple de réalisation est montré Figure 63.

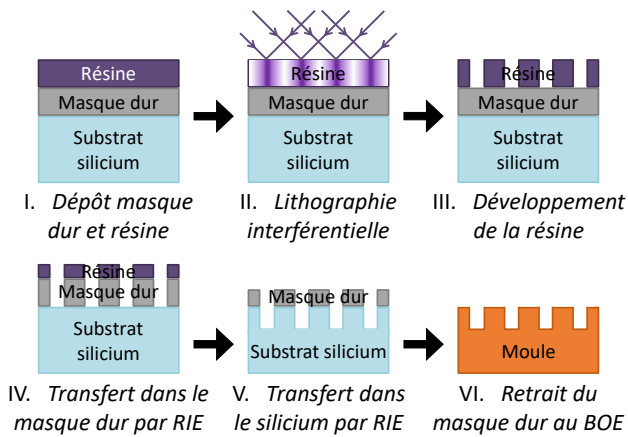


Figure 62. Etapes du procédé de fabrication d'un moule

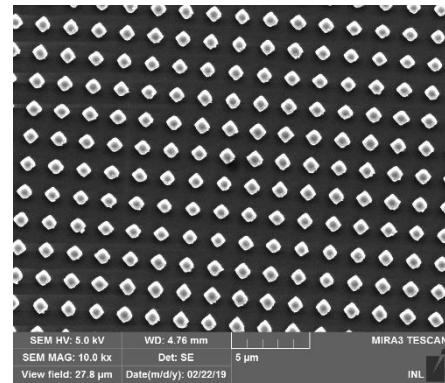


Figure 63. Image MEB d'un moule 2D après gravure (résine positive)

### 1.3. Suppression de l'adhérence du moule par silanisation

En mettant en contact deux surfaces planes et de propriétés bien contrôlées, il est possible de les faire adhérer très efficacement. C'est par exemple le principe de l'adhésion moléculaire [192]. Il peut se dérouler le même événement lors de la nanoimpression. C'est ce que nous avons remarqué lors de tests de *nanoimprint* de pérovskite, où une grande partie de cette dernière adhère au moule et se décolle de l'échantillon. C'est pourquoi, il est nécessaire d'ajouter une étape de silanisation. Cette étape a pour but de créer une couche atomique sur le moule empêchant la création de liaison entre ce dernier et la pérovskite.

Pour la silanisation du moule, deux produits ont été testés : le chlorotriméthylsilane, et le 1H,1H,2H,2H-Perfluorodécyltriéthoxysilane (FDTS).

Le chlorotriméthylsilane est déjà utilisé au laboratoire car c'est un produit bien adapté pour la nanoimpression de silicium [193]. Cette technique permet de reproduire des moules en PDMS à partir de moule maître en silicium et nécessite une étape de silanisation pour empêcher le PDMS d'adhérer au silicium. Nous avons alors décidé de tester ce produit dans le cas de la structuration de la pérovskite. Pour cela, on dispose une petite quantité de chlorotriméthylsilane en présence du moule dans un récipient fermé. Ce produit s'évapore à température ambiante, et grâce à sa vapeur saturante, le moule est entouré par une couche protectrice de chlorotriméthylsilane. Cependant, même si ce dernier est efficace pour le PDMS, il n'empêche pas la pérovskite d'adhérer au moule.

Le FDTS est utilisé dans la littérature pour du *nanoimprint* de pérovskite par Wang et al. [149]. Il existe d'autres produits compatibles avec la pérovskite, tel que le Fluorooctatrichlorosilane, mais ces produits requièrent un équipement supplémentaire [194], [195].

Le FDTS est une poudre que l'on dissout dans du n-heptane. Le moule est ensuite immergé dans cette solution pendant 10 min. On rince ensuite le moule avec de l'acétone, puis on le place sur une plaque chauffante à 100°C pendant 20 min. Cette étape de recuit permet d'améliorer l'adhésion de la couche de FDTS sur le moule, ainsi que d'éliminer l'humidité dans le FDTS et accroître son hydrophobicité [196]. Les molécules de FDTS se lient aux surfaces terminées par des groupes hydroxyles (-OH) présentes sur le verre, les céramiques ou le SiO<sub>2</sub>. Elles forment des

assemblages moléculaires par adsorption spontanés sur le Si. Il y a donc des liaisons covalentes régulières sur le moule assurant la fonction voulue de couche antiadhésive.

La silanisation du moule est visible à l'œil nu. Il suffit d'y déposer une goutte d'eau (ou de solvant organique) et d'observer son comportement par mesure de l'angle de contact (voir 5.1 du Chapitre 2). Sans silanisation, l'angle de contact atteint  $35^\circ$ , tandis qu'avec silanisation, il est de  $99^\circ$  (voir Figure 64). Le moule devient donc hydrophobe à la suite de la silanisation. Les tests ont montré que la pérovskite n'adhère plus au moule comme le montre la Figure 65.

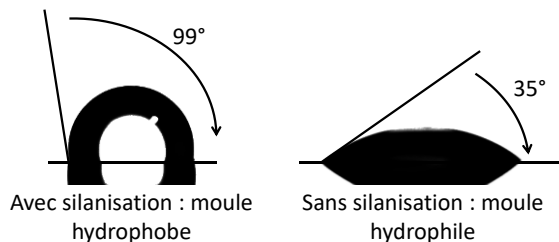


Figure 64. Photographie d'une goutte d'eau en contact avec le moule avec (à gauche) et sans (à droite) silanisation

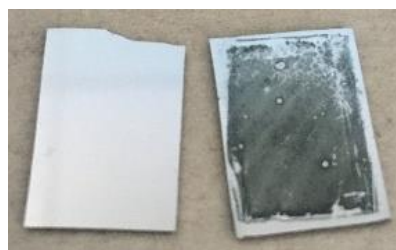


Figure 65. Photographie d'un moule après nanoimpression avec silanisation (à gauche) et sans silanisation (à droite)

Avec un produit de silanisation adapté à la pérovskite, le FDTs, il est donc possible de diminuer l'adhérence entre moule et pérovskite lors de l'étape de nanoimpression. Les deux sont ainsi correctement séparés après l'étape de nanoimpression.

## 2. Contrôle de la couche de MAPI par compression

Lors d'un dépôt sans nanoimpression, la rugosité de la pérovskite élaborée au laboratoire est très élevée (environ 70 nm) (voir partie 8 du Chapitre 2). De plus, l'épaisseur de la couche se situe au-delà de  $1\ \mu\text{m}$ . Afin d'être dans les conditions idéales pour le *light trapping*, et pour avoir une rugosité faible, nous avons proposé une solution de compression, pour réduire l'épaisseur et la rugosité. Cette solution reprend le même procédé que la nanoimpression (section 1.1) et remplace un moule structuré par un moule sans structure et de rugosité minimale. En observant, Figure 66, une couche de pérovskite à la suite d'une compression, on remarque que la taille des grains a largement augmenté avec ici une moyenne de 1 500 nm. Il est possible que la pression exercée sur la pérovskite tend à associer les petits cristaux ensemble pour en former des plus grands [149]. On remarque également que la couche semble plus homogène et de plus faible rugosité (mesure AFM dans la section 2.3). Cet aspect est confirmé par une vue en coupe, Figure 67, de la couche, qui montre une partie « pressée » (à droite), et une partie sans contact avec le moule (à gauche). Il est ainsi plus facile de mesurer correctement l'épaisseur de la couche, qui est alors d'environ  $1\ \mu\text{m}$  dans ce cas. Le but étant d'obtenir une couche d'épaisseur 300 nm seulement, il a été choisi de modifier des paramètres intervenant avant la compression, tels que la vitesse de la tournette ou la quantité de solvant dans la solution de pérovskite pour pouvoir réutiliser ces résultats dans le cadre de la nanoimpression. De plus, des essais préliminaires ont montré qu'une augmentation de la pression lors de la compression pour diminuer l'épaisseur de la couche, n'amènerait qu'une augmentation du risque de casse de l'échantillon.

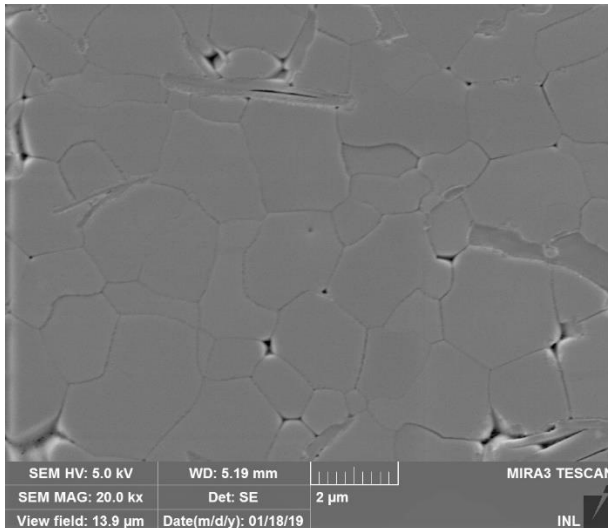


Figure 66. Image MEB d'une couche de pérovskite après une étape de compression

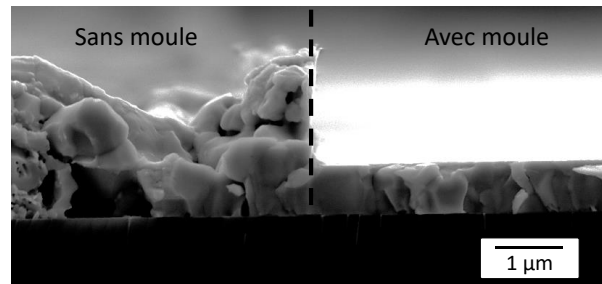


Figure 67. Image MEB en coupe d'une couche de pérovskite ayant subi une étape de compression. La délimitation de la compression est bien visible. Avec une observation à 90°, le prolongement de la couche apparaît en blanc, à droite, car le focus est concentré au premier plan

Dans cette partie, nous présenterons deux paramètres permettant de contrôler efficacement l'épaisseur de la couche : la vitesse de la tournette, puis la proportion de solvant dans la solution de pérovskite.

## 2.1. Influence des paramètres de *spin coating* sur l'épaisseur

Il est bien établi que l'épaisseur d'une couche déposée à la tournette dépend de la vitesse de rotation, de l'accélération ainsi que du temps de l'opération. Avec notre tournette, il n'est pas possible de modifier l'accélération, nous avons donc agi sur les deux autres paramètres. Les paramètres de l'élaboration de la solution de pérovskite sont ceux décrits dans la partie 2 du Chapitre 2, et les paramètres pour la compression sont ceux décrits dans la partie 1.1 de ce chapitre.

Les mesures de l'épaisseur de la couche ont été faites au MEB sur la partie pressée après clivage de l'échantillon. Plusieurs valeurs d'épaisseur ont été mesurées sur tout le long du clivage (longueur du moule soit 1 cm). Localement, l'épaisseur était stable. Cependant, des écarts d'épaisseur allant jusqu'à 10 % ont été observés sur toute la longueur de l'échantillon. Ces écarts sont représentés sur les graphiques qui suivent (dans cette sous partie et la suivante) par des barres d'incertitudes.

Un balayage de la vitesse par pas de 1000 rpm sur une plage de 3000 à 6000 rpm a été effectué, les résultats sont présentés Figure 68. En augmentant la vitesse, l'épaisseur de la couche diminue. On passe ainsi d'1 μm à environ 750 nm. La limitation de vitesse du *spinner* ne nous autorise pas à sonder des vitesses plus grandes, mais la tendance montre qu'avec de plus grandes vitesses on diminuerait d'encore plus l'épaisseur de la couche.

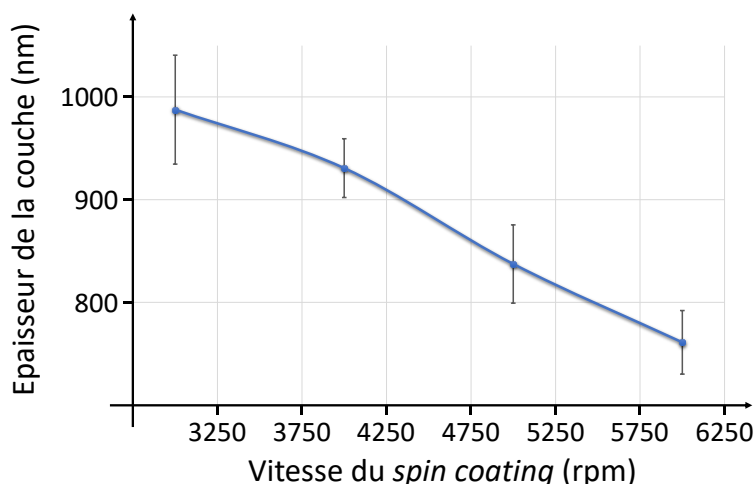


Figure 68. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la vitesse du spin coating. La durée de spin coating est de 30 sec. La proportion de solvant est de 33,7 %. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar

En augmentant la durée de *spin coating* l'épaisseur de la couche déposée diminue. D'après nos tests, on peut voir, sur la Figure 69, qu'il y a une diminution de l'épaisseur lorsque l'on augmente le temps de rotation de 15 secondes. On peut s'attendre à une stagnation de l'épaisseur à partir de là, l'écart entre les deux derniers points se situant dans la gamme de variation de l'épaisseur sur l'ensemble du substrat. Cependant, il n'y a pas eu assez de tests (notamment avec des temps plus courts) pour confirmer la stagnation de l'épaisseur pour un temps supérieur à 45 secondes. Nous avons alors choisi, pour la suite de conserver un temps de rotation de la tournette de 30 secondes pour le dépôt de la pérovskite.

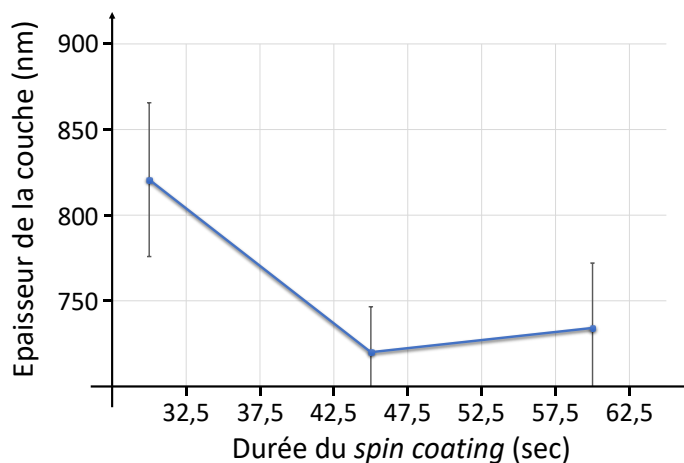


Figure 69. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la durée du spin coating. La vitesse de spin coating est de 6000 rpm. La proportion de solvant est de 33,7 %. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar

## 2.2. Influence de la quantité de solvant sur l'épaisseur

Malgré une vitesse de la tournette deux fois plus grande, l'épaisseur de la couche n'a pas pu être diminuée en dessous de 700 nm. Afin d'atteindre l'épaisseur voulue de 300 nm, nous avons décidé de jouer sur la solution de pérovskite. En effet, les précurseurs de la pérovskite sont ajou-

tés en solution dans un solvant, or plus la proportion du solvant est élevée, plus la part des pré-curseurs est faible. Ce qui résulte notamment en une diminution de la quantité de pérovskite et donc potentiellement de l'épaisseur de la couche.

Pour cette expérience, nous avons mesuré l'épaisseur de la couche dès qu'un ajout de 0,2 mL de DMF dans la solution était effectué. Les résultats sont exposés sur la Figure 70, et les images montrés sur la Figure 71. Une diminution de l'épaisseur est visible à mesure que le pourcentage massique de DMF dans la solution augmente. L'épaisseur de 300 nm est atteinte pour une part massique de 47,7 % de DMF dans la solution de pérovskite. Il est donc possible de contrôler avec une précision raisonnable l'épaisseur de la couche de pérovskite, et d'atteindre la valeur requise en jouant sur la concentration en précurseur.

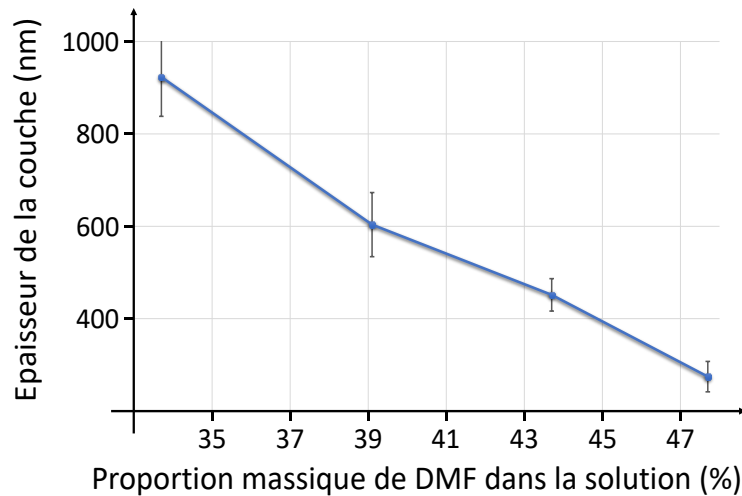


Figure 70. Graphique de l'épaisseur d'une couche de pérovskite après compression en fonction de la proportion massique de DMF dans la solution. La durée de spin coating est de 30 sec. La vitesse de spin coating est de 6000 rpm. La pression appliquée lors de la compression est de 400 bar

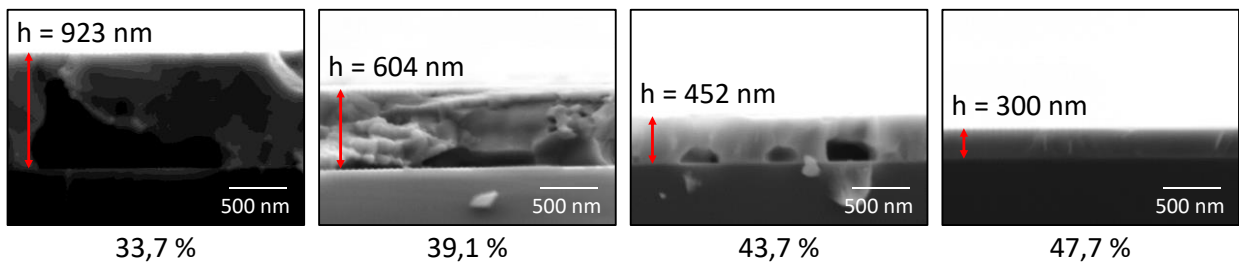


Figure 71. Images MEB en coupe d'une couche de pérovskite suivant la proportion massique de DMF dans la solution

### 2.3. Analyse des couches réalisées

En observant une couche au MEB, on peut distinguer les joints de grains et ainsi mesurer la taille des cristaux de pérovskite (voir Figure 72). Ceux-ci ont une taille moyenne de 1,5  $\mu\text{m}$ . La compression a donc permis d'augmenter la taille des grains de pérovskite.



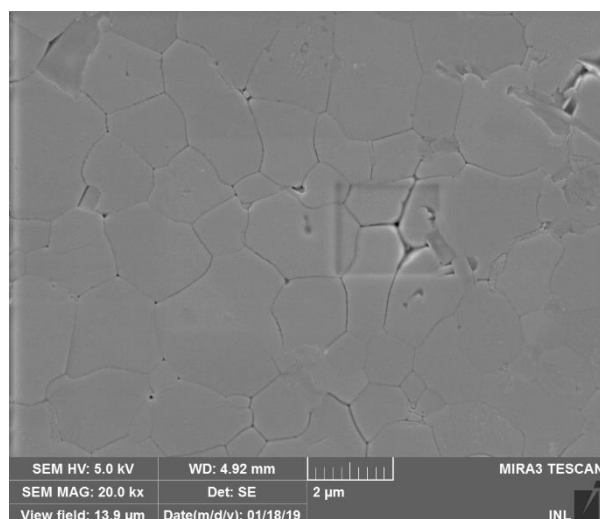


Figure 72. Image MEB d'une couche de pérovskite après compression. Le carré au centre est dû à un fort grandissement au MEB de cette zone, le balayage par électron modifiant légèrement la pérovskite

Enfin, pour quantifier le bénéfice de la compression sur la rugosité, un échantillon est mesuré à l'AFM. On observe, sur la Figure 73, une rugosité de 6,5 nm. En comparaison, le moule a une rugosité de 310,07 nm. Malgré cette différence entre le moule et le résultat, la rugosité a fortement diminué puisque celle de la couche de pérovskite sans compression tournait aux alentours de 70 nm. On voit donc bien l'effet de la compression sur la planéité de la surface du film de pérovskite.

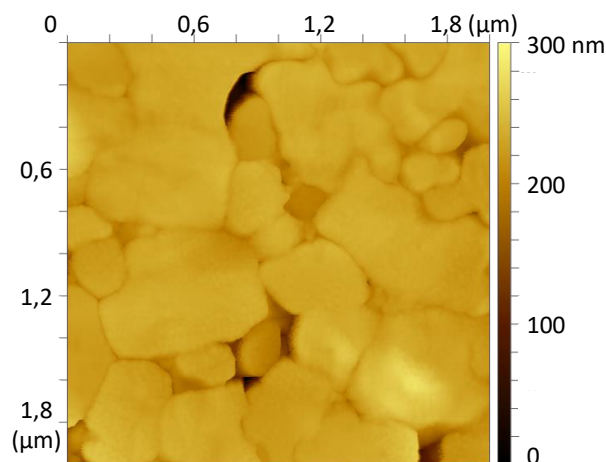


Figure 73. Analyse AFM d'une couche de pérovskite après compression

Une étape de compression permet donc de réduire la rugosité de 70,5 nm à 6,5 nm. Cette étape peut être utilisée dans la conception de cellule photovoltaïque sans cristaux photoniques en aplanissant la couche de pérovskite et améliorant l'interface spiro-OMeTAD/pérovskite. On peut également modifier l'épaisseur de la couche en jouant sur la vitesse du *spinner* et le pourcentage massique du DMF. Une augmentation de la valeur de ces paramètres entraîne une diminution de l'épaisseur de pérovskite.

### 3. Structuration de MAPI par nanoimpression

Le procédé de nanoimpression demande plus de développement que la compression, car durant la nanoimpression, la pérovskite doit s'immiscer dans les structures du moule, en plus de subir un effet de compression (voir Figure 74). Il ne s'agit donc pas seulement d'aplanir la pérovskite mais également de la structurer.

De plus, dans l'optique d'obtenir un cristal photonique, les structures créées seront de dimensions nanométriques et donc potentiellement fragiles. Un développement, et un travail d'optimisation ont donc été nécessaires pour cette étape de nanoimpression.

Cette section est décomposée en deux sous parties, la première traitera de la nanoimpression sur la pérovskite commerciale Ossila, tandis que la deuxième partie concernera la pérovskite élaborée au laboratoire. En effet, nous verrons que les deux pérovskites n'ont pas le même comportement vis-à-vis de la nanoimpression.

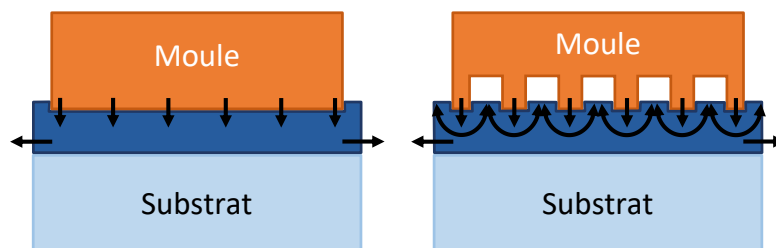


Figure 74. Schéma des pressions exercées sur la pérovskite lors de la compression (à gauche) et lors de la nanoimpression (à droite)

#### 3.1. MAPI commercial Ossila

Comme la pérovskite est un matériau cristallin, il convient de contrôler sa cristallisation durant le procédé de structuration. Pour cela, deux conditions sont nécessaires : la première est un recouvrement total et homogène du substrat, ce qui était l'objectif de l'étude décrite dans le Chapitre 2, et la seconde est une recristallisation contrôlée au contact du moule [153], ce que nous allons évoquer dans cette partie. Pour cela, nous étudions l'effet de paramètres tels que la température de nanoimpression, ou le temps du pré-recuit, sur la pérovskite commerciale Ossila. A cet effet, nous utilisons un moule 2D composé de trous, et effectuons des séries de tests de nanoimpression en faisant varier un paramètre à la fois. Un résumé des observations au MEB de ces tests sont accessibles dans l'annexe 1. Nous en résumons les principaux résultats ci-après.

Pour 300 bar de pression, des motifs sont visibles à certains endroits de la couche, mais très localement. Pour des pressions de plus de 400 bar, les zones comportant des motifs sont plus grandes (de l'ordre de la dizaine, voir centaines de  $\mu\text{m}^2$ ). Cependant plus la pression est élevée et plus le risque de détruire l'échantillon et/ou le moule est important.

Tout comme pour le *nanoimprint* de polymère, la température est un paramètre important. Dans le cas des polymères la température de *nanoimprint* doit être choisie de sorte que le polymère atteigne sa température de transition vitreuse, sans être trop élevée pour éviter la refusion [197]. Concernant la pérovskite, l'effet de la température a déjà été étudié dans la partie 1.2 du Chapitre 2 pour le recuit. Une température trop élevée va dégrader la pérovskite et résulter en

un nombre important de pores dans la couche. La température donnant les meilleurs résultats, c'est-à-dire sans trous dans la couche, est de 70°C, soit 20°C de moins que pour un recuit visant un dépôt sans procédé de nanoimpression. On peut expliquer ce résultat par le fait que l'échantillon est recouvert par le moule, ce qui affecte le refroidissement par convection par l'air, contrairement au cas d'un recuit sur plaque chauffante.

Pour finir, l'analyse sur le temps de pré-recuit, entre le *spin coating* et la nanoimpression montre de grosses différences entre un temps de 1 min et de 2h. Pour un temps de 1 min, la pérovskite se dégrade et se transforme en cristaux macroscopiques de  $\text{PbI}_2$  une fois l'échantillon sorti de la boîte à gants. En augmentant le temps de pré-recuit, on stabilise la pérovskite. Cependant, pour un temps de 10 min, la pérovskite Ossila n'a pas le temps nécessaire pour cristalliser entièrement, ce qui amène à une couche très inhomogène et parsemée de pores. Pour supprimer ces trous, il faut augmenter le temps de recuit. L'optimum a été trouvé pour deux heures de recuit et est visible Figure 75.a. On observe des plots de pérovskite sur une zone de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$ . Malheureusement, une grande partie de l'échantillon ne contient que des motifs isolés (Figure 75.b).

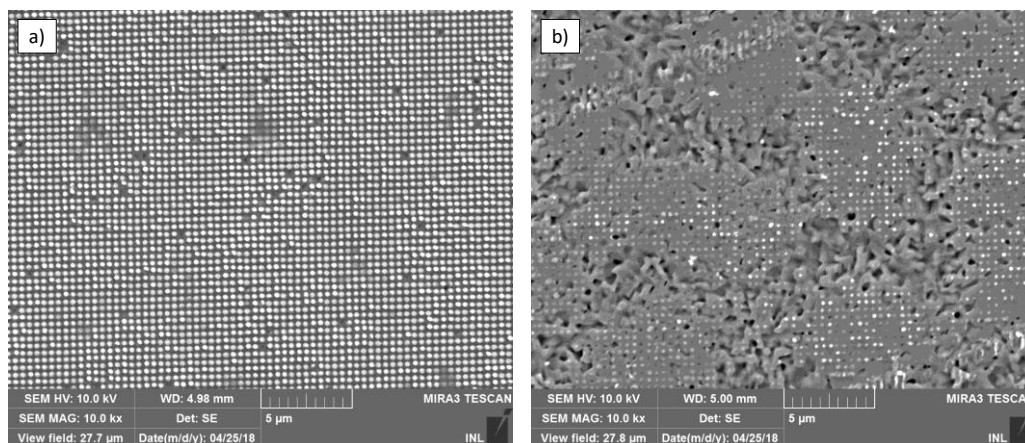


Figure 75. Images MEB d'une couche de pérovskite Ossila structurée après nanoimpression en deux endroits de l'échantillon. Le pré-recuit est de 2h, la pression appliquée est de 400 bar. a) on voit des plots de pérovskite, dont certains ont disparus ; b) la couche n'est que peu structurée, seulement une dizaine de plots sont correctement obtenus. Le reste est la pérovskite cristallisée pendant le pré-recuit

Les observations sur le temps de pré-recuit sont en adéquations avec l'analyse de Brittman et al. [153] Pour éviter que la couche de pérovskite ne cristallise en cristaux individuels, il faut un grand nombre de sites de nucléation, et une cristallisation rapide. En faisant un premier recuit, la sursaturation de la solution augmente et la nucléation commence. C'est alors durant la nanoimpression, et au contact du moule, que la recristallisation a lieu. Le temps de pré-recuit est important car c'est cette étape qui détermine la quantité de solvant restant dans le film. Or, si le film ne contient pas assez de solvant, la pérovskite n'est pas suffisamment ductile pour recristalliser sous la forme du moule, et alors seulement des petites zones sont imprimées. A l'inverse, pour un temps de pré-recuit trop court, la pérovskite subit trop de recristallisation et grossit en cristaux isolés.

Les tests de nanoimpression fondés sur l'utilisation de la pérovskite Ossila montrent qu'il est possible de structurer la couche en répliquant un moule, suivant les conditions suivantes : pré-recuit de 2h à 90°C, nanoimpression à 70°C, pression d'environ 500 bar pendant 2h. Cependant, les structures obtenues ne sont visibles que sur des zones de petites surfaces (de l'ordre de la

centaine de  $\mu\text{m}^2$  maximum). Sur le reste de l'échantillon, seulement quelques structures isolées sont formées. Le procédé est d'ailleurs peu reproductible et nécessite deux recuits de 2h chacun. De plus, la pérovskite se dégrade en à peine quelques jours détruisant les motifs périodiques.

Ces résultats indiquent que pour la pérovskite commerciale Ossila, nous n'avons pas pu obtenir de paramètres optimum pertinents, il n'a pas été possible d'obtenir une couche recouvrant totalement l'échantillon avec un recuit de courte durée. On suppose que le chlore contenu dans la solution de précurseur induit une nucléation faible et qu'une longue cristallisation de ce faible nombre de nucléi amène à la formation de grand cristaux qui s'associent pour recouvrir entièrement l'échantillon. Cependant, cette longue cristallisation évapore l'ensemble du solvant, et il n'est donc pas possible d'opérer une recristallisation entière sur la couche par la suite. A contrario, pour un court recuit, la quantité de solvant est trop importante, et la recristallisation amène à des cristaux isolés. Cette pérovskite n'apparaît donc pas adaptée au nanoimprint.

## 3.2. MAPI élaboré au laboratoire

En complément des tests sur la pérovskite commerciale, une série d'essais a été effectuée sur la pérovskite élaborée au laboratoire. Celle-ci devrait être adaptée à la nanoimpression, car un court recuit permet d'avoir une couche sans trous et comportant assez de solvant pour une recristallisation. Les paramètres sont les mêmes que pour la compression : en particulier, en ce qui concerne l'élaboration de la solution de cette pérovskite, le pourcentage massique de DMF est de 47,7 %, en vue d'obtenir une épaisseur aux alentours de 300 nm.

### 3.2.1. Nanoimpression avec un moule 1D

Réaliser des structures 1D de grande période est un moyen rapide pour obtenir une morphologie adéquate pour une bonne caractérisation, dans le but d'observer si le procédé a bien fonctionné. Pour cela nous avons analysé le résultat d'une nanoimpression à partir d'un moule 1D, à l'AFM. Ces mesures nous donnent des informations sur le comportement de la pérovskite et sur sa capacité à subir des contraintes mécaniques.

Lors des essais de nanoimpression, un moyen simple et rapide pour déterminer si le *nanoimprint* a fonctionné est d'observer l'échantillon à l'œil nu et de vérifier si un effet de diffraction est visible. Cette méthode n'est bien sûr pas un véritable moyen de caractérisation mais il permet d'avoir une première idée de la réussite ou non du procédé et de la taille de la surface structurée (voir Figure 76). Pour connaître la morphologie des structures, il est nécessaire d'utiliser un moyen de caractérisation nanométrique.

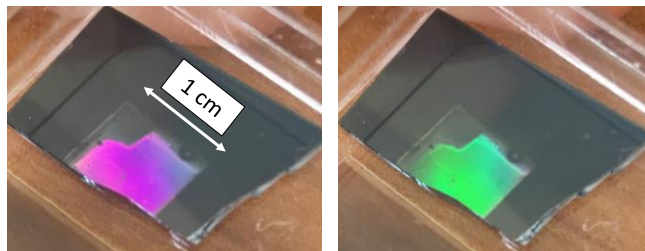


Figure 76. Photographies du même échantillon prises avec un angle légèrement différent et montrant la diffraction créée par les structures de pérovskite après nanoimpression. L'iridescence n'est visible qu'au centre de l'échantillon car le moule utilisé est plus petit que l'échantillon

Une caractérisation par MEB, voir Figure 77, permet de montrer que la pérovskite est structurée selon un agencement 1D, correspondant au moule. Un balayage de l'échantillon a permis de plus de montrer que la pérovskite est nanostructurée sur toute sa surface. En clivant l'échantillon et en l'observant sur sa tranche, une épaisseur de la couche de pérovskite de 437 nm a pu être mesurée.

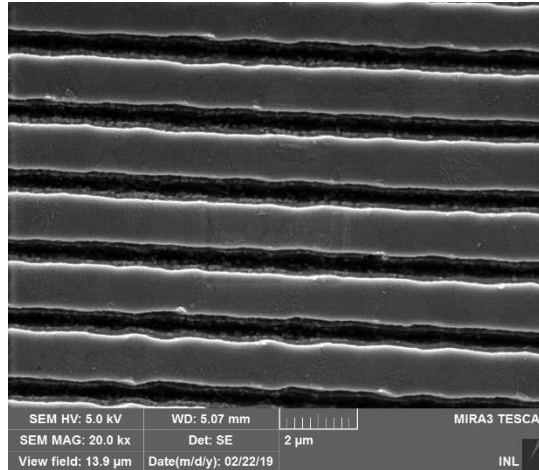


Figure 77. Image MEB d'une couche de pérovskite, élaborée au laboratoire, structurée après nanoimpression. Le pré-recuit est de 10 min, la température du pré-recuit et de la nanoimpression est de 100 °C. La pression appliquée est de 400 bar

Afin de comparer les caractéristiques du cristal photonique obtenu avec ceux du moule, une analyse AFM (voir Figure 78 et Figure 79) est effectuée sur les deux objets. Les différentes mesures obtenues sont regroupées dans le Tableau 10. Ces mesures nous montrent que le moule a bien été répliqué dans la pérovskite. Tout d'abord, en comparant l'image MEB, Figure 77, de la pérovskite par rapport à la mesure AFM, Figure 79, on observe que les parois non verticales du moule sont aussi visibles sur la pérovskite. On remarque que la période est identique et que le Fill Factor, qui est le volume de matière par rapport à l'air, est bien complémentaire entre le moule et la couche de pérovskite. Concernant la profondeur des structures, on peut voir un écart de 20 nm. Il peut être causé par une relaxation de la pérovskite après la nanoimpression ou, ce qui semble le plus probable, par une légère inhomogénéité de profondeur du moule. Les deux analyses n'ont en effet pas été faites au même endroit.

On mesure enfin une rugosité plus élevée sur la pérovskite que sur moule, mais qui reste faible par rapport à une couche de pérovskite déposée à la tournette et sans nanoimpression. Par rapport à une simple compression, la rugosité est deux fois plus élevée ; cependant, pour cette dernière, le moule est plat et poli de façon homogène sur toute la surface, avec une rugosité extrêmement faible (400 pm), tandis que le moule du *nanoimprint* 1D est fabriqué par lithographie, ce qui induit une gravure qui augmente la rugosité. Cela va donc augmenter la rugosité de la pérovskite de la réplification du moule. De plus, la rugosité du moule n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface.

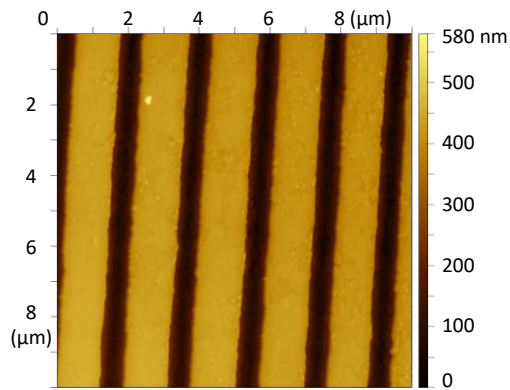


Figure 78. Image AFM d'une couche de pérovskite, élaborée au laboratoire, structurée après nanoimpression

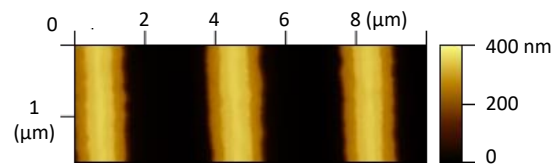


Figure 79. Image AFM du moule utilisé pour structurer la pérovskite de la Figure 78

	Pérovskite	Moule
Période ( $\mu\text{m}$ )	1,95	1,95
Fill Factor	0,6	0,4
Profondeur des structures (nm)	365	345
Rugosité (nm)	12,2	3,9

Tableau 10. Les différentes caractéristiques des structures pour la pérovskite et pour le moule, mesurées par AFM

A l'aide des mesures faites à l'AFM et des observations au MEB, nous pouvons déduire le volume de la couche de pérovskite après nanoimpression, et le comparer au volume obtenu après compression. Avec une portion non structurée de la couche de pérovskite de 72 nm d'épaisseur, et des structures de période 1,95  $\mu\text{m}$ , de profondeur 365 nm et un fill factor de 0,6, le volume de la pérovskite structurée correspond, pour une surface de 100x100  $\mu\text{m}^2$ , à 2910  $\mu\text{m}^3$ . Tandis que pour une couche de pérovskite non structurée, ayant subi une compression, le volume, pour la même surface, est de 3000  $\mu\text{m}^3$ . Les volumes sont proches, ce qui témoigne d'un maintien du volume entre compression et nanoimpression. L'écart observé peut être dû à l'inhomogénéité de la couche et aux erreurs de mesures. En négligeant cette légère différence, il apparaît donc possible de prédire l'épaisseur de la couche de pérovskite non structurée et des structures de pérovskite en fonction des caractéristiques du moule et en prenant en compte un volume constant de 3000  $\mu\text{m}^3$  pour une surface de 100x100  $\mu\text{m}^2$ .

### 3.2.2. Nanoimpression avec un moule 2D

Dans cette section, nous décrivons les tests effectués avec des moules 2D. L'objectif étant de passer de structures de tailles microscopiques à des structures de tailles nanoscopiques à l'aide d'un moule réalisé selon la gamme de dimension requise. Nous nous concentrerons d'abord sur l'influence de la pression et des paramètres du moule, puis sur l'effet bénéfique de la nanoimpression sur les cristaux de pérovskite.

Comme mentionné dans la partie 3.1, la pression doit être suffisante pour permettre à la pérovskite de s'immiscer dans les structures du moule. Avec une pérovskite adaptée pour la nanoimpression, il est plus simple de réaliser cette étape, et les paramètres tels que le temps du pré-recuit, la température, et le temps d'impression ne sont pas à optimiser. Cependant, la pression reste un paramètre clé pour mener à bien ce procédé.

Des tests à différentes pressions ont été effectués. On peut distinguer trois comportements : i) pas de motifs sur la pérovskite, ii) des motifs mais une inhomogénéité à l'échelle micrométrique, et iii) une conformité des motifs par rapport au moule (voir Figure 80).

- i) Pour une faible pression ( $< 200$  bar), le moule repose seulement sur les zones les plus épaisses de la couche de pérovskite, et celle-ci ne s'insère pas dans les motifs structurés du moule. Elle cristallise sans contrainte, et il en résulte un dépôt de pérovskite semblable à un recuit sans *imprint*.
- ii) Pour une moyenne pression (200 - 400 bar), le moule exerce réellement une contrainte sur la pérovskite. Comme pour le cas i), seules les zones les plus épaisses de la couche de pérovskite sont en contact avec le moule. Cependant, à ces endroits, avec une pression plus élevée, la pérovskite pénètre dans les motifs du moule et cristallise en répliquant la forme des motifs. Dans les zones de plus faible épaisseur, la pérovskite cristallise sans contrainte.
- iii) A forte pression ( $> 400$  bar), la pérovskite est aplanie, comme pour l'étape de compression, et son épaisseur diminue sur tout l'échantillon. De plus, la pérovskite s'immisce dans les structures du moule, et c'est ainsi qu'elle cristallise en prenant la forme du moule. La pérovskite pénètre jusqu'au fond des motifs, ce qui permet de répliquer la profondeur de cristaux photoniques et d'obtenir la même rugosité que le moule.

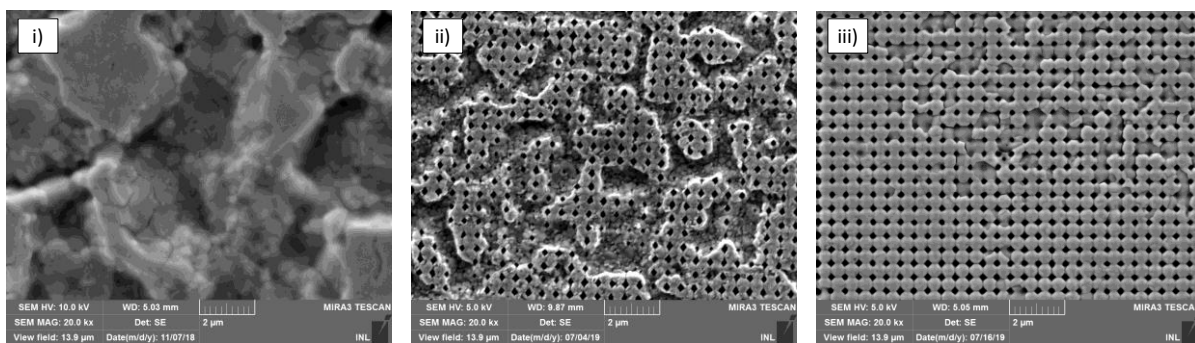


Figure 80. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression suivant différentes pressions : i)  $< 200$  bar ; ii) 200-400 bar ; iii)  $> 400$  bar

Au-delà de 500 bar, la pression exercée par le moule sur l'échantillon est telle qu'elle peut fragiliser, voire casser l'échantillon. Dans certains cas, le moule peut aussi être détruit.

Pour comparer le cas ii) et le cas iii), une analyse AFM est effectuée sur les deux échantillons (voir Figure 81).

Pour le cas ii) on mesure une rugosité de 23,57 nm. De plus la profondeur des structures varie suivant la localisation de la mesure. La valeur est aux alentours de 200 nm pour les trous situés sur la partie la plus épaisse de pérovskite, alors que pour la partie la moins épaisse de pérovskite, la profondeur mesurée varie entre 30 et 90 nm. La pérovskite n'a donc pas atteint le

fond des structures du moule lors de la nanoimpression puisque la profondeur des trous (225 nm) et la rugosité entre les plots du moule (6,2 nm, voir Figure 82) ne correspondent pas.

En revanche, pour le cas iii) on observe une rugosité faible (5,48 nm) ainsi qu'une profondeur de trous élevée qui varie entre 198 et 211 nm. Cela montre que la pression exercée fut suffisante pour que la pérovskite s'insère entièrement dans les structures et réplique la forme du moule. La légère différence de profondeur entre la pérovskite structurée du cas iii) et le moule est probablement due à la pointe AFM qui est trop large pour atteindre le fond des structures de la pérovskite.

Une pression d'environ 400 bar est donc recommandée pour une bonne conformité de la structuration de la pérovskite par rapport au moule. La pression que nous exerçons est largement supérieure à la littérature (entre 40 et 100 bar) mais peut s'expliquer de différentes manières : d'une part, le contrôle de la pression est manuel et peu précis. En effet, il se fait par pas de 100 bar environ, et la pression exacte n'est alors pas connue avec précision. Cependant, les essais se font toujours selon le même procédé, et même si la pression n'est pas connue avec certitude, elle reste toujours la même pour des tests similaires. D'autre part, il est probable que dans la littérature, le dépôt de pérovskite après le pré-recuit soit uniforme et peu rugueux, tandis que le nôtre est rugueux et peu uniforme. Il faut alors plus de pression pour atteindre la partie la moins épaisse de la couche de pérovskite. Dans tous les cas, la pression de 400 bar utilisée reste très inférieure à la pression nécessaire pour passer d'une phase tétragonale à orthorhombique du MAPI, qui est de 3000 bar. De plus le MAPI semble retrouver toutes ses propriétés une fois la pression relâchée [198].

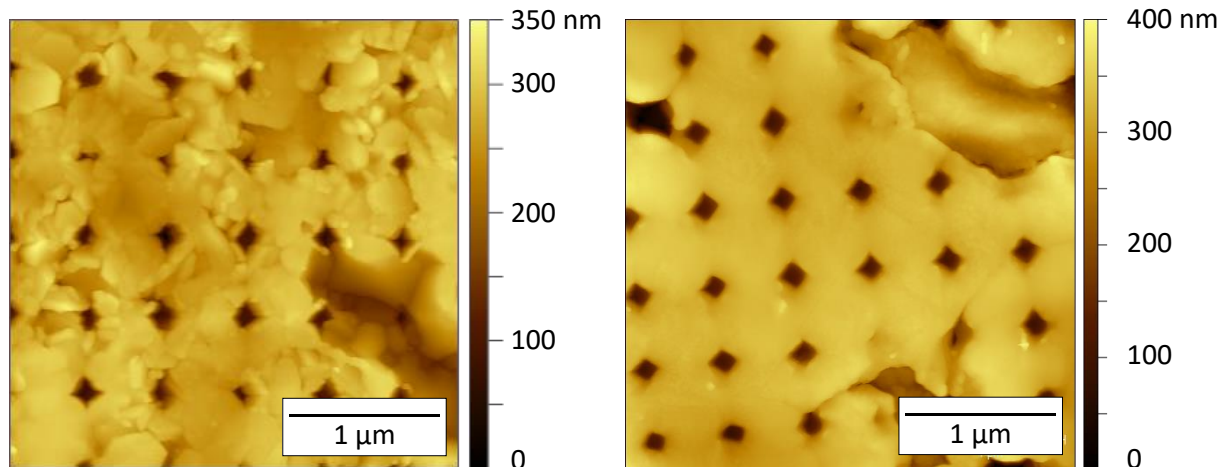


Figure 81. Images AFM du cas ii) (à gauche) et du cas iii) (à droite)

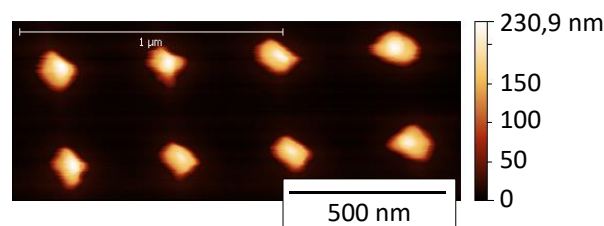


Figure 82. Image AFM du moule



Afin de valider le procédé de nanoimpression sur pérovskite avec une plus large gamme de paramètres, nous avons effectué des tests avec des moules grandes périodes et des moules de trous.

Pour une plus grande période du réseau ( $1,7 \mu\text{m}$ ), la pérovskite est structurée de façon homogène. En observant la structure au MEB, Figure 83, on retrouve la réplique du moule, des trous dont la diagonale fait  $400 \text{ nm}$  et de période  $1,7 \mu\text{m}$ . Le procédé de nanoimpression est donc compatible pour des grandes périodes de réseau.

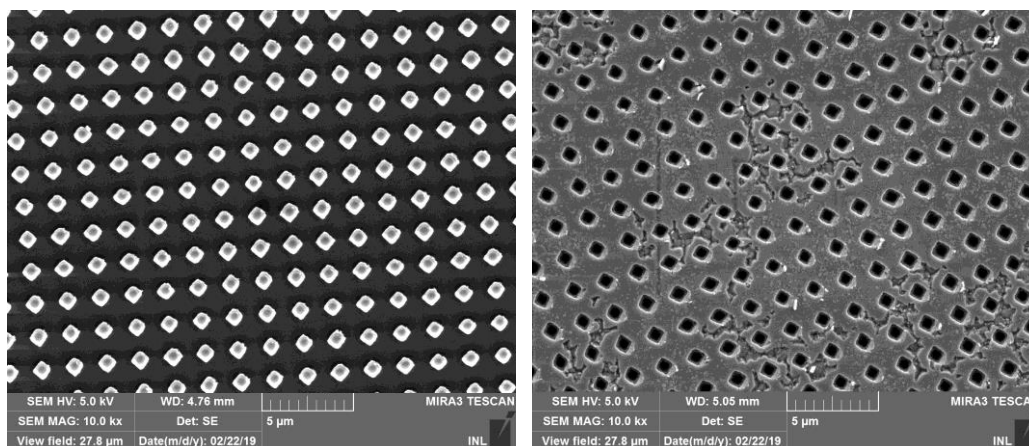


Figure 83. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression (à droite) avec un moule grande période (à gauche)

Pour vérifier la compatibilité avec un moule constitué de trous, on réalise un moule de réseau 2D de trous d'environ  $400 \text{ nm}$  de période, et on effectue le *nanoimprint* avec ce dernier. Les images MEB du moule et de l'échantillon sont présentées Figure 84. Conformément à ce que l'on attendait, des plots de pérovskite se sont formés durant la nanoimpression. Le diamètre moyen de ces plots est de  $210 \text{ nm}$ , alors que le diamètre moyen des trous du moule est de  $240 \text{ nm}$ . On peut expliquer cet écart de différentes manières. D'une part, il est possible que le diamètre des trous du moule ne soit pas homogène sur toute sa surface. D'autre part, les mesures se font en surface, ce qui veut dire que le diamètre des plots correspond au point le plus haut, or la base peut être légèrement plus grande. Dans le même temps, les mesures des trous ne correspondent pas à la largeur des fonds des trous, qui peuvent être plus petit si la gravure n'était pas anisotrope. Enfin, la pérovskite peut se relaxer, du fait du balayage électronique pendant la prise d'image MEB ou simplement une fois le moule enlevé et la contrainte supprimée.

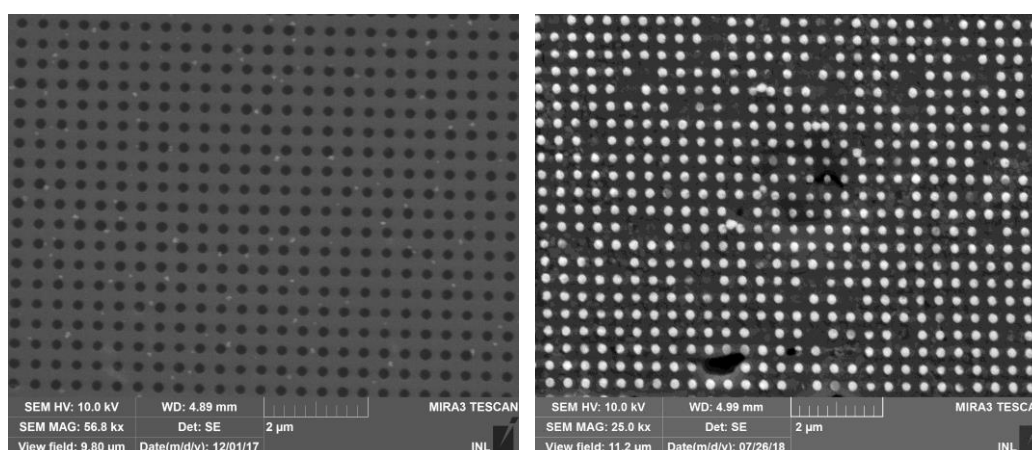


Figure 84. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression (à droite) avec un moule de trous (à gauche)

Quelques disparitions de plots sont à déplorer. Plusieurs hypothèses à cela : ces plots se sont effondrés, ou lors de la nanoimpression, la pérovskite ne s'est pas introduite dans le moule correctement. On peut aussi soupçonner qu'à certain endroit du moule, les trous n'étaient pas gravés. Il y a également, une petite part des plots qui se sont déplacés, sûrement au moment du retrait du moule (voir Figure 85). La silanisation pouvant être moins efficace pour augmenter la mouillabilité au fond des trous du moule. De plus, les plots de pérovskite sont individuels et semblent plus fragiles qu'une couche continue de pérovskite comportant des trous. Cependant, moins de 7 % des plots ont été affectés, et une optimisation reste possible, notamment en déposant une couche de protection immédiatement après la nanoimpression.

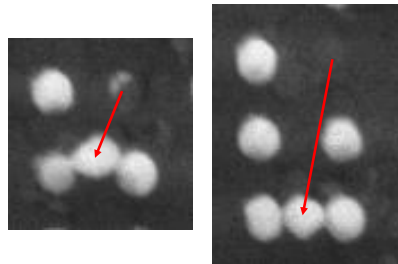


Figure 85. Agrandissements de la Figure 84 montrant que certains plots se sont décalés

Il a été démontré que la nanoimpression est également un moyen pour augmenter la taille des grains d'une couche de pérovskite [149], [150]. On peut voir sur l'image MEB d'une couche de pérovskite nanostructurée les joints de grains de la pérovskite (voir Figure 86). Les grains ont une taille minimale équivalente à la période des structures, soit 400 nm, et peuvent atteindre plus de 2  $\mu\text{m}$  de longueur. La plupart des grains sont alors de plus grande taille que pour un dépôt de pérovskite sans impression (entre 300 et 700 nm, voir partie 8). Comme pour l'étape de compression, dont les grains ont une taille moyenne de 1,5  $\mu\text{m}$ , la pression exercée sur la pérovskite permettrait aux petits cristaux de s'associer pour en former de plus grands [149]. Cette augmentation de la taille des cristaux est bénéfique pour une application photovoltaïque, puisque les joints de grains sont connus pour être une des sources de recombinaisons des porteurs de charges. De plus, d'après Pourdavoud et al. la nanoimpression permet de réduire la densité des défauts de surface de la couche ce qui est également à l'origine de recombinaisons [150].

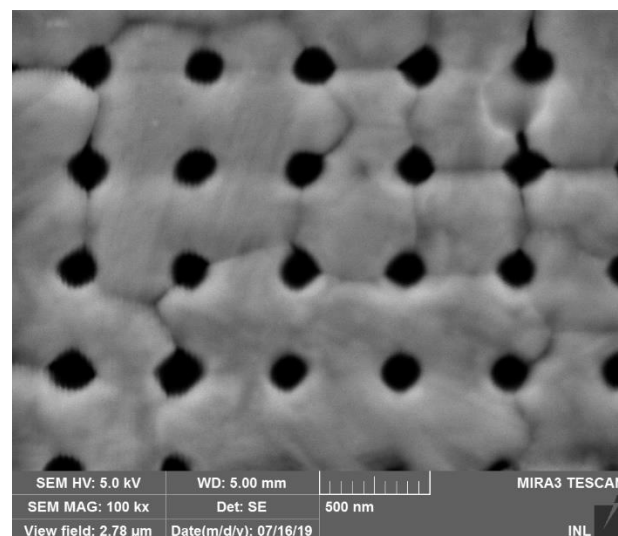


Figure 86. Image MEB d'une couche de pérovskite nanostructurée par nanoimpression. On aperçoit des joints de grains entre les différents trous du cristal photonique

En testant divers paramètres du moule, nous avons donc démontré que le procédé de nanoimpression est applicable à une large gamme de moules, avec des motifs de taille et de dimension différentes, et permet d'augmenter la taille des cristaux de pérovskite. Ce procédé peut donc être utilisé pour de nombreuses applications en dehors du photovoltaïque, tels que des DEL ou des lasers.

Contrairement à la pérovskite Ossila, il n'y a pas eu d'observation de formation de cristaux macroscopiques dans les jours qui ont suivis, pour la pérovskite élaborée au laboratoire. Il faut alors vérifier l'impact du vieillissement sur la structure microscopique des couches réalisées avec la pérovskite élaborée au laboratoire.

### 3.2.3. Effet de la structuration sur la dégradation

La sensibilité à l'humidité et à l'oxygène est un des problèmes principaux des pérovskites hybrides. Pour un dépôt sans nanoimpression, la pérovskite se dégrade rapidement en  $\text{PbI}_2$ , de couleur jaune. Cette dégradation est atténuée si l'on stocke les échantillons sous boîte à gants. La nanoimpression permet aussi de réduire cette sensibilité [155], [196]. Cette observation a également été remarquée de notre côté, comme le montre la Figure 87. On aperçoit deux zones : une zone jaune, et une zone foncée au centre. La zone au centre correspond à la zone structurée par nanoimpression. La délimitation du moule est bien visible. On remarque donc que la partie de la pérovskite ayant subi la nanoimpression ne s'est pas dégradée, mis à part sur des zones très locales. Au contraire, sur la zone périphérique, on observe la couleur jaunâtre caractéristique du  $\text{PbI}_2$ .

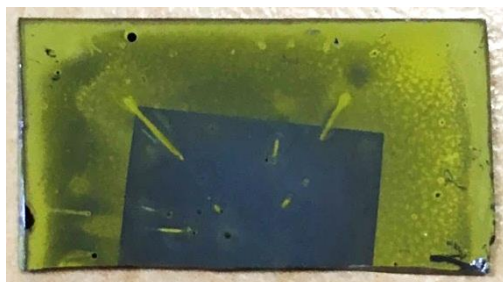


Figure 87. Photographie, prise 2 mois après fabrication, d'un échantillon de pérovskite ayant subi une nanoimpression. Le moule était situé sur la partie centrale (grise). Le jaune correspond à une dégradation de la pérovskite en  $\text{PbI}_2$

En observant au MEB une couche de pérovskite intégrant un réseau périodique de trous (voir Figure 88), 2 mois après sa fabrication, on remarque que les structures sont toujours présentes. Cependant, elles sont moins bien définies. L'échantillon était conservé dans un récipient fermé sans précaution particulière, le récipient n'est pas hermétique, et n'est pas entreposé dans un environnement contrôlé, ni à l'abri de la lumière. On peut émettre l'hypothèse que la pérovskite se relaxe au contact de l'air et au fil du temps ou que les grains coalescent entre eux. Pour garder les structures intactes, une couche de PMMA pourrait être déposée sur la pérovskite, et ce afin de la protéger de l'environnement et de garder les structures intactes. L'échantillon pourrait également être stocké en boîte à gants, et protégé de la lumière. Dans le cas des cellules solaires, la pérovskite est encapsulée par l'HTL, et cela devrait contribuer à conserver des structures bien définies.

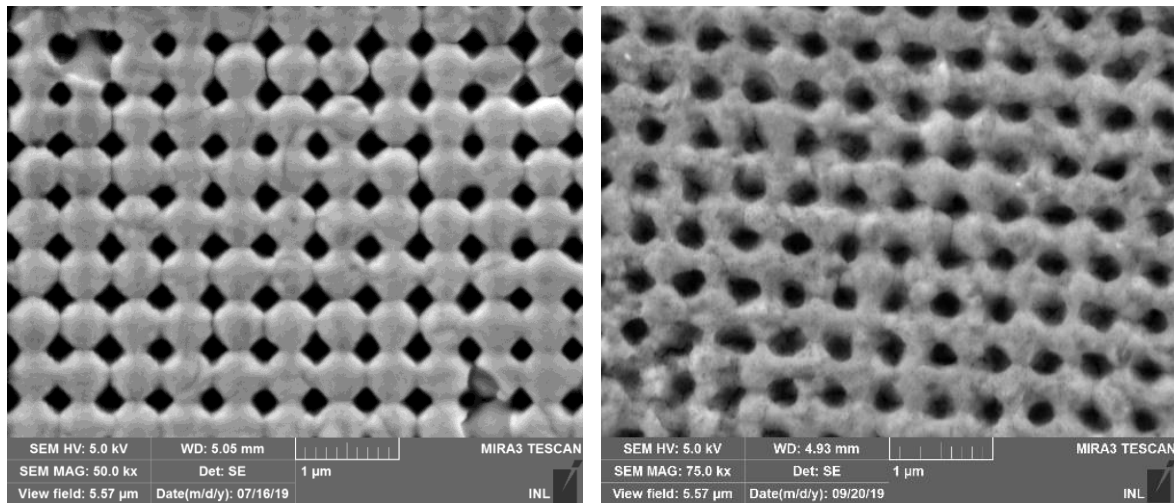


Figure 88. Images MEB d'une couche de pérovskite après nanoimpression. Images faites 1 jour après la fabrication (à gauche) et 2 mois après la fabrication (à droite)

Avec une pression adaptée et un pré-recuit contrôlé, le film de pérovskite peut être structuré suivant la forme d'un moule. Le procédé est applicable pour de grandes gammes de structures périodiques, 1D ou 2D, et pour une période allant de la centaine de nanomètres à plusieurs micromètres. Il est possible de réaliser des trous dans la pérovskite, comme de la structurer en forme de plots. Avec ce procédé, la durée de vie de la couche est augmentée significativement, et ce même sans précautions particulières.

## 4. Analyse de la cristallinité des couches obtenues

Afin de s'assurer que l'impression (compression plan et nanoimpression) n'a pas altéré les couches de pérovskites, une analyse par DRX est effectuée pour les trois procédés (recuit simple, compression et nanoimpression). Ces analyses sont présentées Figure 89.

Pour les trois procédés, on retrouve les plans (110) et (220) à  $14,04^\circ$  et  $28,21^\circ$  respectivement, de la structure tétragonale du MAPI [150]. On remarque également l'absence d'un pic vers  $12,5^\circ$ , qui correspondrait à un pic de  $\text{PbI}_2$ , ainsi que l'absence des réflexions des plans (002) et (004) ce qui indique un haut degré de cristallinité [150]. Nous sommes donc bien en présence de couche de pérovskite.

On peut remarquer que pour un procédé de recuit simple, il apparaît un pic (202) supplémentaire. La présence de ce pic en plus indique donc que l'orientation des films est meilleure lorsque la pérovskite a subi une étape d'impression.

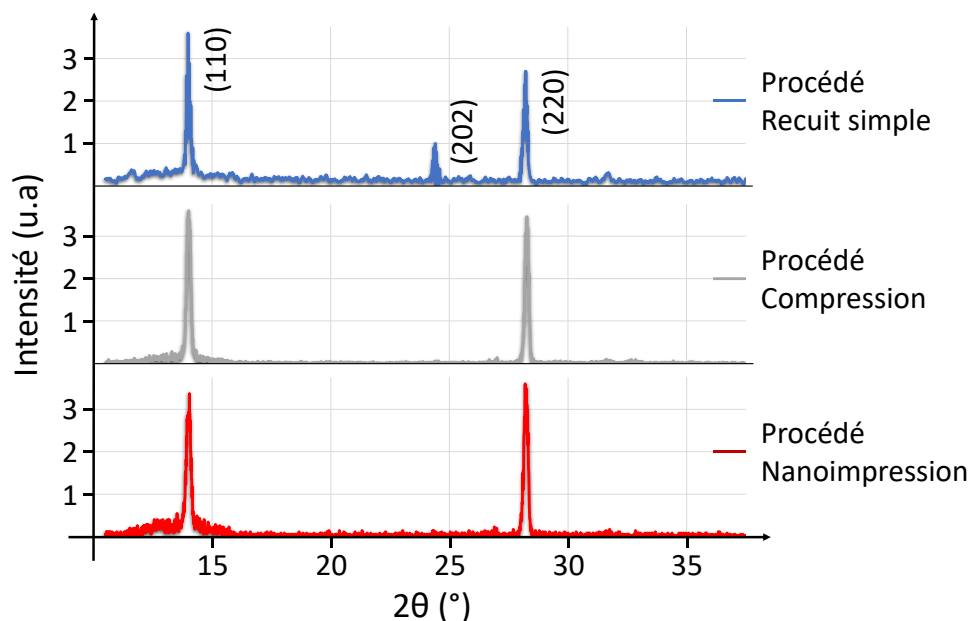


Figure 89. Analyse DRX d'une couche de pérovskite après un dépôt suivi d'un recuit, d'une compression ou d'une nanoimpression

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué le principe de nanoimpression à la réalisation de couches de pérovskite nanostructurées.

Afin de développer ce procédé, des essais ont été réalisés sur deux types de pérovskite : une commerciale de formule  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-Cl}$ , et une autre dont l'élaboration de la solution est effectuée au laboratoire et dont la formule est  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Pour l'étape de nanoimpression, il est important que la pérovskite forme des petits cristaux pour qu'ils puissent s'immiscer dans les structures du moule. Il faut également que la pérovskite forme une couche homogène et sans pores à la suite d'un pré-recuit, et ce sans avoir cristallisé complètement. Ce n'est pas le cas de la pérovskite Ossila, puisque l'ajout de chlore dans les précurseurs augmente la taille des grains, qui ont une taille moyenne de  $1,6 \mu\text{m}$ , et nécessite une cristallisation complète de la pérovskite pour que la couche ait un taux de recouvrement de 100 %. Il est donc difficile de réaliser des structures nanométriques continues avec cette pérovskite. En revanche, pour la pérovskite élaborée au laboratoire, le pré-recuit de 10 min permet d'obtenir une couche homogène et sans pores, et autorise une cristallisation de la pérovskite pendant l'impression. Cette pérovskite prend alors la forme du moule et un cristal photonique est créé dans la couche (un exemple est montré Figure 90). Pour obtenir une bonne conformité entre le moule et la couche de MAPI, il est important d'exercer une pression assez importante pour comprimer la pérovskite de façon à ce qu'elle s'introduise jusqu'au fond des structures, et ce sur toute la surface de l'échantillon. Mais il ne s'agit pas simplement d'exercer la plus forte pression qui soit, car au-delà de plusieurs centaines de bars, la pression appliquée est telle qu'elle fragilise ou casse le moule et l'échantillon.

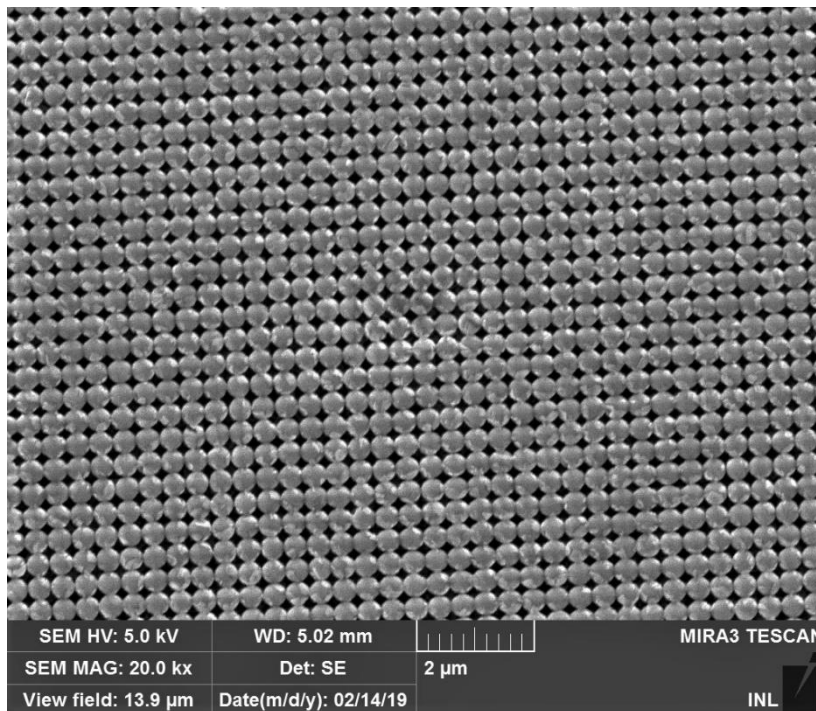


Figure 90. Image MEB d'un cristal photonique 2D de pérovskite structurée par nanoimpression

En remplaçant le moule structuré par un moule plat, l'étape, appelée compression, permet d'aplanir la pérovskite jusqu'à une faible rugosité, et de façon homogène. En élaborant la pérovskite au laboratoire, il a été possible d'adapter les proportions des composés de la solution de précurseur. En jouant sur la proportion de solvant, nous avons pu optimiser l'épaisseur du dépôt.

La grande proportion de solvant dans la pérovskite permet, dans le cas d'une étape de compression ou de nanoimpression, d'avoir une pérovskite qui cristallise pendant le pré-recuit, et qui recristallise pendant l'étape d'impression. En recristallisant sous pression, les grains de la pérovskite s'associent pour former de plus gros grains, qui peuvent atteindre une taille de plusieurs micromètres. Ainsi le nombre de joints de grains dans la couche est réduit, et la qualité des interfaces avec les matériaux adjacents est potentiellement améliorée, ce qui devrait permettre de limiter les recombinaisons non radiatives dans les cellules solaires.

Grâce au développement de la nanoimpression de MAPI, nous sommes donc à même de réaliser des cristaux photoniques dans la couche de MAPI. Ces structures seront intégrées dans une cellule solaire, dans le Chapitre 4, avec pour objectif d'améliorer l'absorption et donc le rendement.



# Chapitre 4.

## Réalisation de cellules solaires pérovskite

Pour réaliser des cellules solaires pérovskite, plusieurs étapes sont nécessaires. Dans un souci de simplicité et de reproductibilité, nous sommes partis de substrats commerciaux de verre et ITO. Puis nous avons choisi de réaliser le dépôt de  $\text{TiO}_2$ , de pérovskite, de spiro-OMeTAD et d'or au laboratoire afin d'avoir un contrôle sur les paramètres de dépôt. En vue d'une comparaison entre différentes géométries de la couche de pérovskite, nous avons réalisé trois types de cellules : i) des cellules standard avec un dépôt simple de pérovskite ; ii) des cellules dont le dépôt de pérovskite a subi une étape de compression ; iii) des cellules où la pérovskite est structurée en cristal photonique à la suite d'une étape de nanoimpression.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les différentes étapes de fabrication de nos cellules pérovskite. Puis, après avoir présenté la méthode de caractérisation des courbes  $I(V)$ , nous relaterons les différentes précautions à prendre pour que la mesure soit fidèle aux conditions réelles. Par la suite, nous présenterons les résultats de caractérisation de nos différentes cellules, en commençant par les cellules avec un dépôt de pérovskite simple, et en finissant avec les cellules qui comportent un cristal photonique de pérovskite.

### 1. Procédé de fabrication d'une cellule solaire pérovskite

Nous avons présenté dans la section 3.3 du Chapitre 1 la structure standard d'une cellule photovoltaïque pérovskite. Dans cette partie nous allons détailler le procédé de fabrication d'une cellule pérovskite de type plane, de structure verre / ITO /  $\text{TiO}_2$  / pérovskite / spiro-OMeTAD / or.

Pour cette thèse, nous sommes partis de substrats commerciaux Ossila constitués d'une lame de verre et d'une couche de 100 nm d'ITO gravée par endroit, visible sur la Figure 91 [199]–[201]. Une mesure ellipsométrique a confirmé l'épaisseur d'ITO, qui sert de contact pour les trous. Les caractéristiques principales des substrats Ossila sont données dans le Tableau 11.

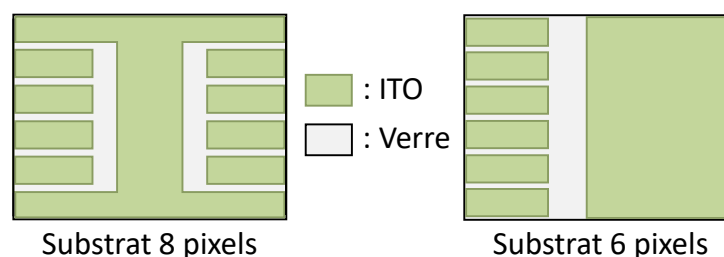


Figure 91. Schémas des substrats de cellule pérovskite Ossila [199], [200]



Taille des substrats	20 mm x 15 mm
Epaisseur des substrats	1,1 mm
Type de verre	Verres sodo-calciques
Epaisseur de l'ITO	100 nm
Résistance de l'ITO	20 $\Omega/\square$
Rugosité du verre	< 1 nm RMS
Rugosité de l'ITO	1,8 nm RMS

Tableau 11. Caractéristiques principales des substrats de cellule pérovskite Ossila [200]

Deux types de substrats ont été utilisés, l'un pouvant former jusqu'à 6 cellules (ou pixels), et l'autre pouvant former jusqu'à 8 cellules (Figure 91). Sur les deux substrats, le TiO<sub>2</sub>, la pérovskite et le spiro-OMeTAD sont communs à tous les pixels, mais les contacts sont dissociés de façon à pouvoir mesurer plusieurs cellules sur le même échantillon.

Le procédé de fabrication entier est schématisé sur la Figure 92, et précède les conditions de réalisation étape par étape.

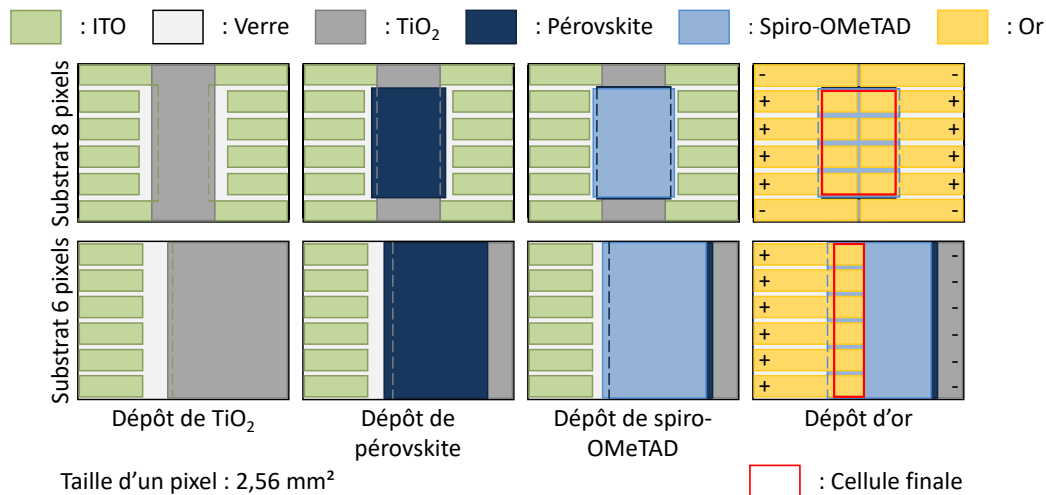


Figure 92. Schéma du procédé de fabrication de cellules pérovskite couche par couche. Les prises des contacts + et - sont également notées. La zone rouge délimite la partie active de la cellule photovoltaïque finale.

### 1.1. Dépôt par ALD du TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> a été utilisé dès les premiers développements sur les cellules pérovskite en tant qu'ETL et reste toujours l'un des ETL les plus utilisés à ce jour, notamment grâce à sa compatibilité pour les structures mésoporeuses et planaires [202], [203]. Pour obtenir une couche compacte, il existe plusieurs méthodes de dépôt, tels que le spray ou le *spin coating*, mais il a été prouvé que la technique d'Atomic Layer Deposition (ALD) est préférable pour obtenir des couches denses [203]. Grâce à un dépôt couche atomique par couche atomique, la densité du film mince est plus élevée qu'avec d'autres méthodes. Il en ressort que les cellules dotées d'une couche TiO<sub>2</sub> déposée par ALD ont une plus forte résistance de court-circuit et de meilleures performances [203]. C'est cette méthode que nous avons choisie pour déposer le TiO<sub>2</sub> sur l'ITO.

Avant d'effectuer le dépôt, les échantillons sont nettoyés aux ultra-sons, et à l'ozonneur, de la même façon que pour les substrats avant l'impression (voir partie 3.1 et 5.1 du Chapitre 2).

Puis certaines zones de la surface sont masquées pour que le dépôt n'ait pas lieu à ces endroits (voir Figure 92). En effet, en recouvrant entièrement l'échantillon, les contacts + et – seraient reliés et provoqueraient un court-circuit. Le dépôt est réalisé au laboratoire par plasma ALD sur l'équipement Fiji d'Ultratech CNT. Le dépôt consiste en une succession de pulse de Tetrakis(diméthylamino)titanium (IV), 99 % TDMAT (99.99 %-Ti) PURATREM et d'oxygène, à 300 W et 250°C, pour une pression de travail d'environ 0,2 Torr. Un nombre de 450 cycles permet d'obtenir 22 nm de TiO<sub>2</sub> (mesuré par ellipsométrie) en 4h environ.

## 1.2. Dépôt et structuration de la pérovskite

Matériau principal de cette thèse, la pérovskite est utilisée comme absorbeur. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la pérovskite élaborée au laboratoire, en partant d'une quantité de DMF de 1,362 ml pour obtenir une épaisseur d'environ 300 nm. Comme pour le TiO<sub>2</sub>, il est important que certaines zones ne soient pas en contact avec la pérovskite. Pour cela, après le dépôt par *spin coating* suivi d'une 1 min de recuit, la pérovskite est enlevée localement à l'acétone. Ce court temps de recuit fait que la pérovskite est encore chargée de solvant et l'acétone suffit à la diluer. Ce nettoyage doit se faire sur la plaque chauffante pour ne pas interrompre le recuit. Par la suite, deux choix s'offrent à nous : laisser la pérovskite cristalliser pendant 2h à 100°C, ou, au bout de 10 min, réaliser une étape d'impression (compression plan ou nanoimpression). Dans les 3 cas, le processus de fabrication de la cellule est suivi par un dépôt de spiro-OMeTAD.

Durant l'étape de dépôt de la pérovskite, plusieurs points sont critiques pour assurer une bonne reproductibilité et une bonne qualité de cellule. En effet, il est possible que la reproductibilité de la synthèse de la pérovskite soit limitée par la précision de la balance. De plus, la pression exercée sur les substrats de cellules commerciales s'est révélée trop importante par rapport aux tests d'optimisation effectués sur du substrat silicium (voir section 3.2.2 du Chapitre 3). De nombreux substrats de cellules et moules ont en effet été détruits avec une pression de 400 bar. En adaptant la pression à 300 bar, le procédé fonctionne et le taux d'échec (par rupture des échantillons) diminue fortement. La forme du moule a également une incidence sur le résultat puisque pour des moules rectangulaires de 1,1 cm x 1,6 cm, le taux d'échec est beaucoup plus élevé que pour des moules carrés de 1,3 cm x 1,3 cm.

## 1.3. Dépôt du spiro-OMeTAD par *spin coating*

Le spiro-OMeTAD, qui joue le rôle de collecteur de trous dans la cellule (HTL), a une faible conductivité. Un sel, le lithium bis(TriFluoromethaneSulfonyl)Imide (LiTFSI), est ajouté pour améliorer la mobilité des trous. On dope également le spiro-OMeTAD avec du 4-tert-Butylpyridine (tBP) dans le but de limiter les recombinaisons de charge entre l'oxyde métallique et la couche d'HTL [204], [205].

Le spiro-OMeTAD et ses dopants sont très sensibles à l'oxygène et à l'humidité, et ces produits doivent être stockés sous boîte à gants. Il est plus facile de voir une possible dégradation sur le spiro-OMeTAD et le LiTFSI car ceux-ci sont sous forme de poudre, et en cas de contact avec l'humidité, elle apparaît plus compacte. Il est conseillé de ne stocker que de petites quantités, et d'utiliser rapidement les produits après ouverture. L'idéal étant de faire des plages d'expérience

de façon à consommer les produits rapidement. Le spiro-OMeTAD dopé doit être utilisé dans les jours suivant sa préparation.

Pour la réalisation du spiro-OMeTAD dopé, nous sommes partis d'un procédé développé par Thanh-Tuân BUI au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces à l'université Cergy Pontoise et utilisée par Sami Lamzarrah pendant son stage au laboratoire [172], et ajustée suivant la publication de Saliba et al. [121]

La solution de spiro-OMeTAD est réalisée par dilution de 100 mg de spiro-OMeTAD dans 1 mL de chlorobenzène (voir Tableau 12). Pour une bonne dissolution, la solution est chauffée et agitée à 80°C pendant 10-15 min. Pendant ce temps, la solution de LiTFSI est préparée en ajoutant 500 µL d'acétonitrile dans 260 mg de LiTFSI. On termine en ajoutant au mélange de spiro-OMeTAD préalablement refroidi, 19 µL de solution LiTFSI ainsi que 36 µL de tBP. On agite ensuite la solution obtenue pendant au moins 30 minutes à température ambiante.

	Poudre	Solvant	Procédé
Solution Spiro-OMeTAD	<b>100 mg</b> de Spiro-OMeTAD	<b>1 mL</b> de chlorobenzène	Agitation 10-15' à 80°C
Solution LiTFSI	<b>260 mg</b> de LiTFSI	<b>500 µL</b> d'acétonitrile	-
Dopage Spiro-OMeTAD			Procédé
<b>19 µL</b> de solution de LiTFSI et <b>36 µL</b> de tBP dans la solution de Spiro-OMeTAD			Agitation 30' à T <sub>amb</sub>

Tableau 12. Quantités des précurseurs et solvants utilisés pour la préparation de Spiro-OMeTAD

Le dépôt se fait ensuite sur la couche de pérovskite sans préparation particulière à une vitesse de 2000 rpm et pendant 30 secondes. A noter qu'il faut attendre quelques secondes avant de lancer la tournette pour laisser le temps au spiro-OMeTAD de s'étaler correctement sur toute la surface. On effectue ensuite un retrait de la couche sur certaines zones (voir Figure 92) à l'aide de chlorobenzène.

Il faut par la suite disposer l'échantillon dans un dessiccateur à l'abri de la lumière pendant au moins une nuit. En effet, le LiTFSI a besoin d'oxygène pour s'activer, mais la couche doit être protégée de l'humidité [206]. Cependant, malgré un soin apporté à l'oxygénation du spiro-OMeTAD, la quantité d'oxygène et la durée d'oxygénation n'est pas contrôlée et donc reproductible pour chaque cellule. En résulte une quantité de spiro-OMeTAD oxydé qui va varier entre chaque cellule, impactant les propriétés de la couche HTL [207]. De plus, pendant cette étape, la pérovskite peut se dégrader en contact avec l'oxygène.

## 1.4. Dépôt de l'or par évaporation

La dernière étape de la fabrication de cellule consiste en un dépôt d'or qui servira de contact pour les trous. Ce dépôt est effectué par évaporation sous vide, et un masque est placé sur les échantillons pour délimiter les contacts (voir Figure 92) [208]. Le dépôt a lieu à une vitesse d'environ 3 Å.s<sup>-1</sup> dans un vide d'environ 10<sup>-7</sup> – 10<sup>-6</sup> mbar, atteint après au moins 10h de pompage. L'épaisseur est contrôlée par quartz et la valeur visée est de 200 nm (au bout d'environ 10 min). L'épaisseur est confirmée par mesure profilométrique.

La succession des 4 dépôts (voir Figure 93) détaillé dans cette partie permet d'obtenir une cellule solaire pérovskite (voir Figure 94 et Figure 95), et nécessite au moins 2 jours de manipulation.

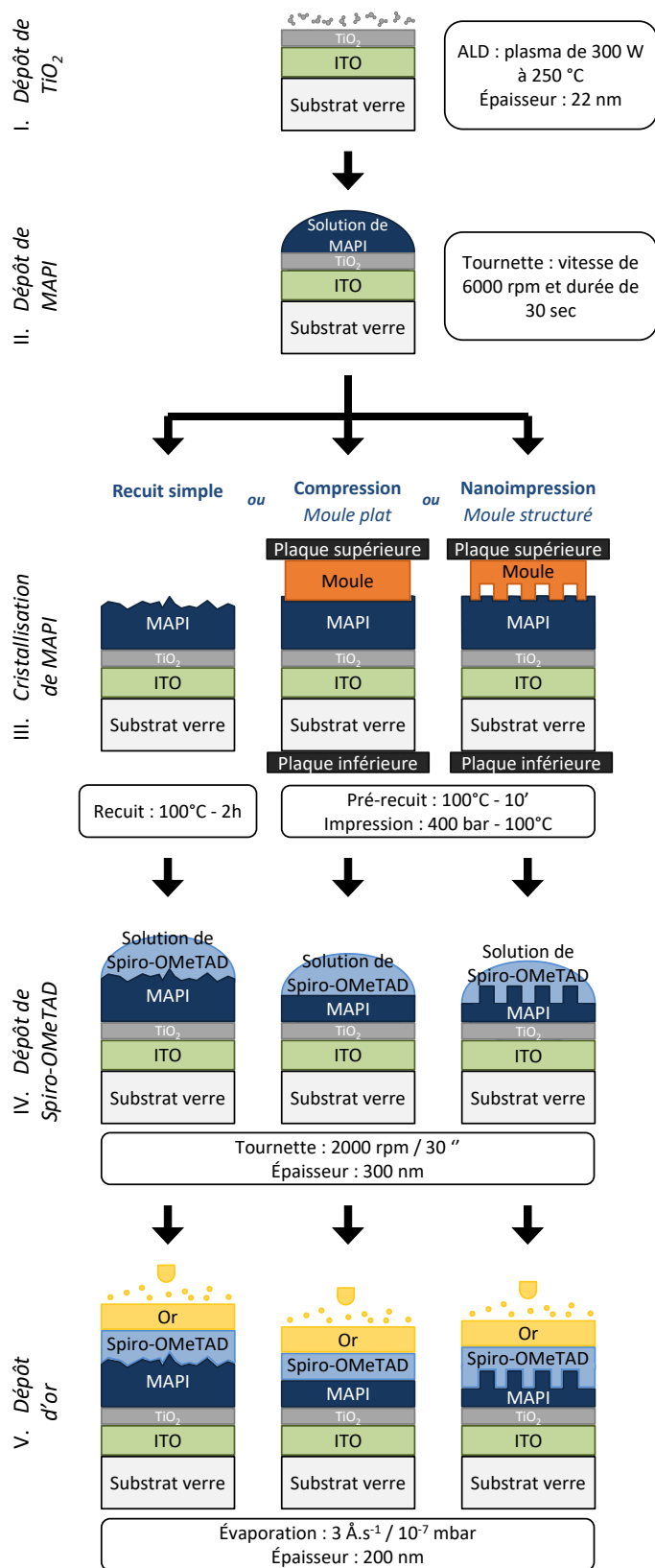


Figure 93. Schéma des différentes étapes nécessaires à la réalisation d'une cellule photovoltaïque pérovskite. Les étapes de nettoyage (ultrasons et ozone) avant l'étape I, et entre l'étape I et II ne sont pas signalées.

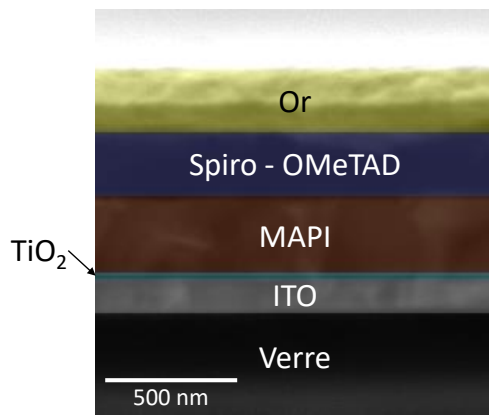


Figure 94. Image MEB, colorisée numériquement, d'une cellule pérovskite vue en coupe

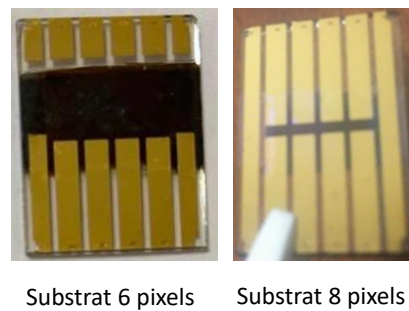


Figure 95. Photographies de cellules pérovskite 6 et 8 pixels

## 2. Caractérisations I(V) des cellules pérovskites

Comme vu dans le Chapitre 1, partie 3.4, la caractérisation des cellules solaires pérovskite se confronte à de nombreux problèmes, causés aussi bien par la pérovskite elle-même que par les autres couches de la cellule, mais également par des causes extérieures tel que l'environnement ou l'appareillage de mesure. Nous avons rencontré ces problèmes au cours des mesures de nos cellules, et nous reportons dans cette partie les différentes constatations que nous avons pu faire, après avoir présenté notre protocole de mesure. Toute la partie 2 est valable pour les trois types de cellules présentées sur la Figure 93.

### 2.1. Protocole de mesure

Pour mesurer les caractéristiques I(V) des cellules pérovskite, nous utilisons un simulateur solaire Oriel de classe A, présenté sur la Figure 96. Ce dernier accepte les cellules silicium industrielles jusqu'à  $156 \times 156 \text{ mm}^2$ . La mesure est calibrée par une cellule étalon encapsulée en silicium, et calibrée par les services du laboratoire Fraunhofer ISE. La mesure de la courbe I(V) se fait à l'air libre, dans l'atmosphère de la pièce. Pour nos cellules en pérovskite, nous avons fait l'acquisition d'une platine de connexion Ossila, qui est spécialement compatible avec les substrats que nous utilisons et la géométrie des contacts. La platine, présente sur la Figure 97, est constituée de 12 pointes permettant de connecter indépendamment les 12 contacts (ou *pins*) des cellules. Il est ainsi possible de mesurer une cellule sur un ou plusieurs pixels spécifiques. Les pointes sont dirigées vers le haut, permettant de positionner les contacts en or vers le bas, pour pouvoir exposer la face du verre à la lumière.

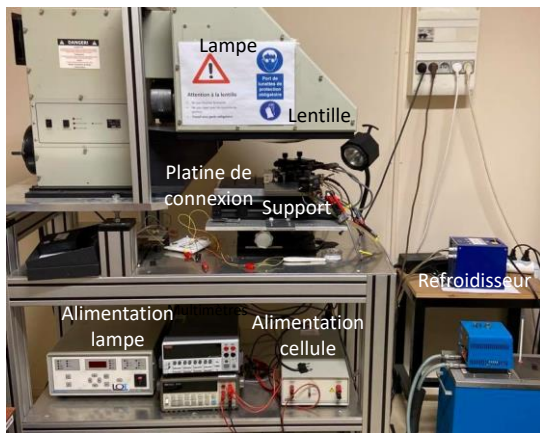


Figure 96. Photographie de l'appareillage de mesure d'une caractéristique  $I(V)$  de cellule photovoltaïque



Figure 97. Photographie de la platine de connexion utilisée [209]

La surface éclairée de pérovskite, dite surface active, rentre dans le calcul du  $J_{SC}$ , et doit donc être déterminée avec précision. La zone de la cellule couverte par la pérovskite est délimitée manuellement par nettoyage après dépôt, donc la zone finale n'est jamais identique entre deux cellules. De plus, lorsqu'aucun masque n'est utilisé, des absorptions et réflexions de lumière ont lieu sur les côtés, ce qui fausse la taille de la surface active. Une variation d'un facteur deux a d'ailleurs été constaté sur des cellules à pigment photosensible en fonction de la zone d'exposition à la lumière [210]. Nous utilisons donc un masque permettant de définir précisément les surfaces éclairées, contenant 8 ouvertures de  $0,0256 \text{ cm}^2$  chacune pour les 8 pixels.

Pour les mesures sous éclairage, un temps de chauffe et le calibrage de la lampe solaire doit être observé avant les mesures. Le temps de chauffe, d'une dizaine de minutes, permet à la lampe d'atteindre sa température stationnaire pour avoir un éclairage stabilisé. Pour la calibration, la cellule solaire de référence du Fraunhofer est positionnée sous la lampe et son courant de court-circuit est mesuré, afin d'ajuster l'intensité de la lampe solaire pour être dans des conditions d'éclairage répétables pour chaque mesure, et se rapprocher des conditions d'éclairage AM1.5G. Aucune correction supplémentaire n'est effectuée sur le spectre de la lampe.

Un exemple de caractéristique  $I(V)$  d'une de nos cellules est visible sur la Figure 102. Les paramètres de mesures ont un effet sur la courbe  $I(V)$ , et ceux-ci sont détaillés dans la partie suivante. Nous commenterons aussi en détail les performances de nos cellules ainsi que les pistes d'améliorations envisagées dans la partie 3.

## 2.2. Influence des paramètres de mesure

La littérature fait état d'un impact important des conditions de mesure sur les courbes courant/tension des cellules à base de pérovskite [114], [116], [120], [123]. Des effets tels que le piégeage des charges dans la pérovskite ou la migration des ions iodures peuvent créer des effets d'hystérésis dans le parcours de la caractéristique courant/tension (voir partie 3.4 du Chapitre 1) et fausser le rendement de conversion réel [122]. Ce rendement peut également être altéré en fonction de la vitesse de balayage ou de la polarisation avant mesure. Tous ces effets sont valables pour les trois types de cellules présentées sur la Figure 93.

### 2.2.1. Influence du sens de mesure

Lors de la mesure de la caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire, il est possible de choisir le sens de la mesure, inverse (diminution de la tension) ou directe (augmentation de la tension). Pour les cellules pérovskite, ce choix est important puisque les courbes résultantes sont très différentes. On peut voir sur la Figure 98, deux courbes d'une même cellule (pérovskite ayant subi une compression), dont le seul paramètre différent est le sens de la mesure. Bien qu'en sens direct, la densité de courant  $J_{SC}$  soit plus élevée, la courbe décroît rapidement, et le  $V_{OC}$  ainsi que le FF sont alors plus faible qu'en sens indirect. La courbe n'a d'ailleurs pas l'allure d'une caractéristique de diode. Il en résulte un rendement près de 2 fois plus faible pour une mesure en sens direct. Une étude a montré que le rendement réel se situe sur la moyenne des deux courbes [120].

Cet écart entre les deux sens de mesure est un effet d'hystérésis bien connu dans les cellules pérovskite, qui proviendrait de la libération des charges piégées, ainsi que de la migration d'ions.

Lors de l'illumination, ou de la polarisation de la cellule pérovskite, des porteurs de charges se font piéger par des défauts dans la pérovskite. Ces défauts peuvent être profonds ou en surface. L'effet d'hystérésis est en partie causé par la libération des charges en surface, ainsi que du changement de champ électrique provoqué par les charges piégées en profondeur [114].

Dans le même temps, lors d'une polarisation directe, la pérovskite devient polarisée car il y a une accumulation des charges positives et négatives près des interfaces des collecteurs d'électrons et de trous respectivement [118]. Cette accumulation de charges provoque un dopage de type n et de type p aux interfaces. Les ions  $I^-$ ,  $MA^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $H^+$  migrent vers les interfaces, changeant la polarité de la structure. Cette accumulation des ions aux interfaces crée une barrière énergétique en modifiant le bord de la bande, et crée une capacité aux interfaces [114].

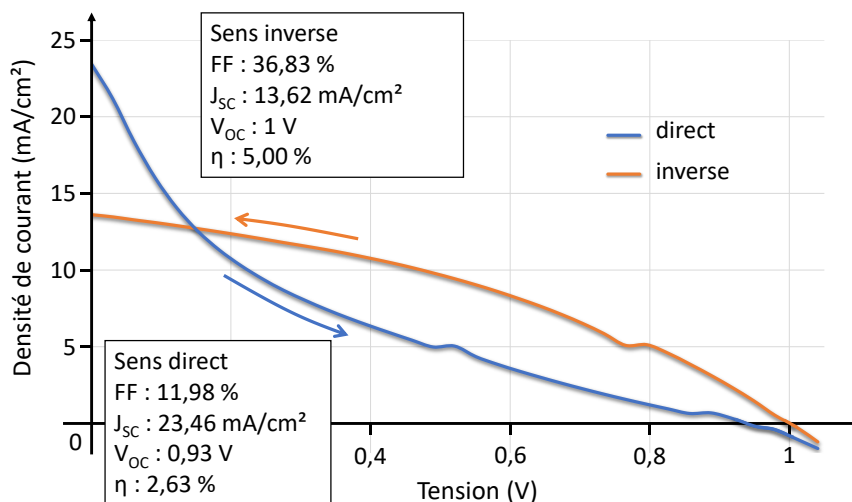


Figure 98. Courbes  $I(V)$  d'une cellule pérovskite dans le sens direct et indirect

L'hystérésis est créée par le champ électrique induit par les porteurs photogénérés, et ne se retrouve donc que pour des mesures sous éclairage [211]. En effet, sur la Figure 99, on voit bien que les deux courbes d'une cellule pérovskite sans impression, mesurées sous obscurité, sont quasiment identiques alors qu'elles ont été effectuées chacune dans un sens différent.

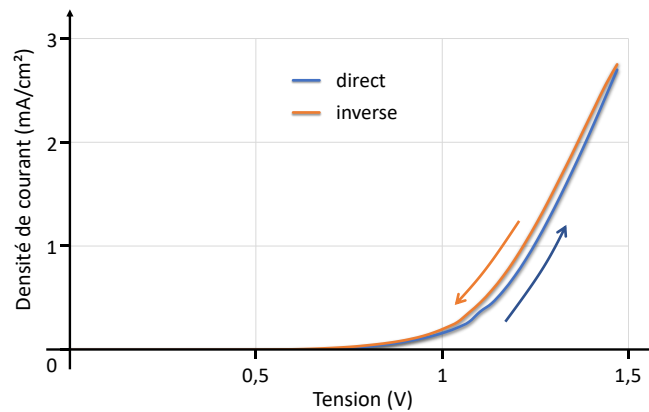


Figure 99. Courbes I(V) sous obscurité d'une cellule pérovskite sans impression dans le sens direct et indirect

Dans notre cas, la vitesse de balayage en tension pour ces deux mesures est de  $230 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En diminuant cette vitesse en dessous de  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , l'hystérésis est moins marquée, car la pérovskite peut se stabiliser entre chaque mesure de point [122].

Pour la suite, les mesures présentées seront effectuées en sens inverse.

### 2.2.2. Vitesse de balayage

En plus d'être soumis à un effet d'hystérésis, les cellules pérovskite voient leurs courants modifiés en fonction de la vitesse de balayage lors de la mesure de la courbe I(V). Dans notre cas, pour modifier la vitesse de balayage, il suffit de modifier le temps d'attente entre chaque point de mesure. On peut voir, sur la Figure 100 (caractéristiques I(V) d'une cellule dont la pérovskite a subi une compression), que le  $V_{OC}$  reste semblable dans chaque cas, tandis que le  $J_{SC}$  est modifié. La vitesse de balayage a donc une influence sur la densité de courant des cellules pérovskites.

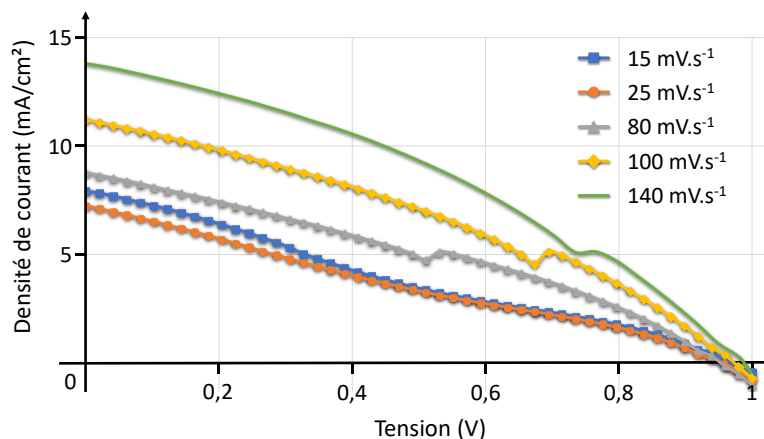


Figure 100. Courbes I(V) d'une cellule pérovskite suivant la vitesse de balayage

Lors d'une mesure en inverse, une tension est imposée par l'alimentation de l'équipement. Suite à cela, les espèces ioniques de la pérovskite se polarisent [118], [211]. Sous éclairage, le réarrangement des ions grâce au champ électrique modifie la permittivité diélectrique de la pérovskite, modifiant donc sa capacité. Cette capacité induit un déphasage dans la réponse de la cellule. Le courant collecté varie donc en fonction de la vitesse de balayage [122].

De plus, pour une cellule pérovskite planaire, il a été montré que lorsque l'on passe du  $V_{OC}$  au  $J_{SC}$  sous illumination, le photocourant diminue de 15 % au bout d'environ 7 secondes [122].



Cette diminution n'est visible que lorsque la vitesse de balayage est faible, car le temps de la mesure est plus long. A vitesse de balayage supérieure à  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ , la pérovskite n'a pas le temps de se stabiliser. Christians et al. montrent d'ailleurs que le rendement réel de conversion est mesurable à des vitesses de balayage inférieures à  $25 \text{ mV.s}^{-1}$  [120]. La meilleure technique étant de mesurer la puissance de sortie maximale en régime permanent sous un éclairage continu [120].

Sur la Figure 100, on peut remarquer un léger décrochement des courbes pour des valeurs de tension de l'ordre de 0,5 à 0,8 V. La tension et le temps au bout duquel apparaissent ces décrochements varient en fonction de la vitesse de balayage. Cependant, il apparaît que cette chute de courant ait lieu pour un  $J_{SC}$  de 5 mA à chaque fois. Ce décrochement peut provenir du phénomène de chute de courant évoqué par Unger et al., mentionné au début du paragraphe précédent [122].

A noter que le test a été effectué d'une part en augmentant la vitesse de balayage, et d'autre part en diminuant la vitesse de balayage, et que les résultats sont concordants. Ce qui confirme que la modification des performances est due à la vitesse de balayage, et non à un échauffement quelconque ou une dégradation de la cellule dans le temps. Pour la suite, nous choisissons une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , au-delà des  $25 \text{ mV.s}^{-1}$  recommandés, dans le but d'avoir des mesures de courant un peu plus élevés. Avec des courants plus élevés, les courbes seront plus facilement analysables.

### 2.2.3. Pré-éclairage

La littérature préconise que pour les mesures de courbes  $I(V)$  des cellules pérovskites, il faut appliquer une tension d'environ 1 V pendant plusieurs secondes avant de lancer la mesure [119]. Ceci aurait pour effet d'activer le transfert d'électrons au niveau de l'interface  $\text{TiO}_2$  / pérovskite en supprimant l'effet de photoblanchiment du  $\text{TiO}_2$  (voir partie 3.4 du Chapitre 1) [123]. Le dispositif de mesure dont nous disposons ne permet pas d'appliquer une tension pendant un temps défini. Nous avons alors tenté de remplacer la polarisation de la cellule par un éclairage de la cellule pendant un temps donné avant la mesure. Les résultats sont présentés sur la Figure 101. On peut voir sur une cellule avec compression, que sans pré-éclairage le  $J_{SC}$  est plus faible qu'avec pré-éclairage. Cependant, au-delà de 5 secondes d'éclairage, les performances des cellules commencent à se dégrader avec une baisse du  $J_{SC}$ .

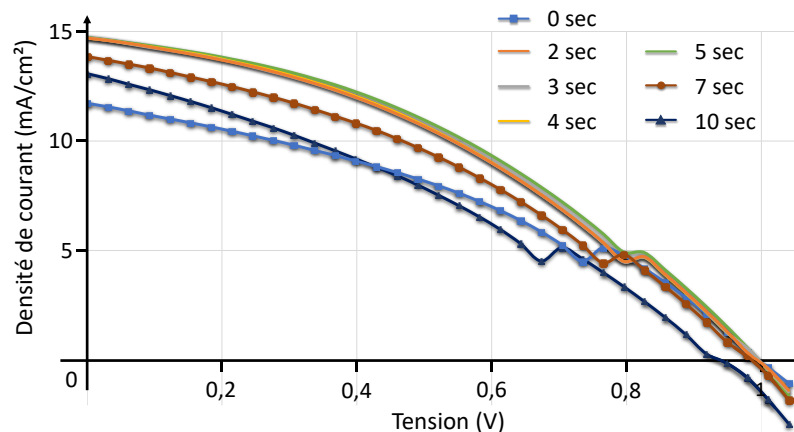


Figure 101. Courbes  $I(V)$  d'une cellule pérovskite suivant le temps de pré-éclairage

L'éclairement de la cellule avant mesure semble avoir les mêmes effets que l'application d'une tension directe. En effet, éclairer la cellule va générer des porteurs. Ces derniers vont se déplacer chacun vers leurs contacts respectifs (côté  $\text{TiO}_2$  pour les électrons, côté spiro-OMeTAD pour les trous) et l'injection d'électrons dans le  $\text{TiO}_2$  augmente la capacité de transfert de l'interface  $\text{TiO}_2$  / pérovskite. Cette différence de distribution entraîne une polarisation de la cellule.

Un éclairage trop long peut cependant amener à chauffer la cellule, et provoquerait la baisse du photocourant extrait. On peut également penser qu'une longue polarisation a le même effet qu'une mesure à vitesse de balayage faible. En passant du  $V_{OC}$  au  $J_{SC}$ , le photocourant d'une cellule pérovskite diminue de 15 % au bout d'environ 7 secondes [122]. Si le pré-éclairage dure trop longtemps, alors le photocourant de la pérovskite diminue avant la fin de la mesure, amenant à de plus faibles performances. Et cela est d'autant plus marqué lorsque la durée de pré-éclairage augmente.

Les cellules pérovskite sont difficiles à mesurer correctement, car certains changements de paramètres de mesure vont surestimer l'efficacité de la cellule (pour une vitesse de balayage élevée) ou diminuer le rendement de près d'un facteur deux (pour le sens direct). Et contrairement aux cellules en silicium, il faut « activer » la cellule avant la mesure par l'application d'une tension, ou comme on l'a fait dans notre cas, l'application d'un pré-éclairage. Il faut noter que les paramètres optimaux, et le comportement de la cellule vis-à-vis de ces différents paramètres peuvent changer en fonction de la procédure de fabrication, et de la qualité de la couche de pérovskite. Dans notre cas, les paramètres choisis sont : vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  dans le sens indirect, et en appliquant un pré-éclairage de 2 secondes avant la mesure.

## 2.3. Influence des paramètres extérieurs sur les performances des cellules

Nous aborderons dans cette partie l'influence de paramètres autres que ceux vus dans la partie précédente (2.1.1) ainsi que la reproductibilité d'une même cellule. Tous ces effets sont valables pour les trois types de cellules présentées sur la Figure 93.

### 2.3.1. Groupement des cellules pour les mesures

Avec la platine de connexion Ossila (voir Figure 97), et le design de nos cellules, nous pouvons connecter jusqu'à 8 pixels différents par substrat. Une étude a été menée sur les différentes possibilités de connecter les pins pour obtenir les meilleures performances.

Avec la platine de connexion Ossila, associer les pixels ensemble revient à connecter les pixels en parallèles. L'association des pixels permet d'additionner les courants photogénérés, tout en gardant la même tension. Cependant, il suffit qu'au moins un des pixels soit non fonctionnel ou de faible performance pour que le courant et la tension récoltés soient de faible valeur. L'illustration présentée sur la Figure 102 et qui a été réalisée sur une cellule dont la pérovskite a subi une étape de nanoimpression, montre cet effet. La courbe  $I(V)$  d'un pixel seul a la forme d'une diode, tandis que l'association de 4 pixels (dont fait partie le pixel 1) donne une droite avec un faible courant et un  $V_{OC}$  près de 5 fois plus faible. On a donc un ou plusieurs pixels qui abaisse le courant et la tension, limitant les performances des pixels fonctionnels.

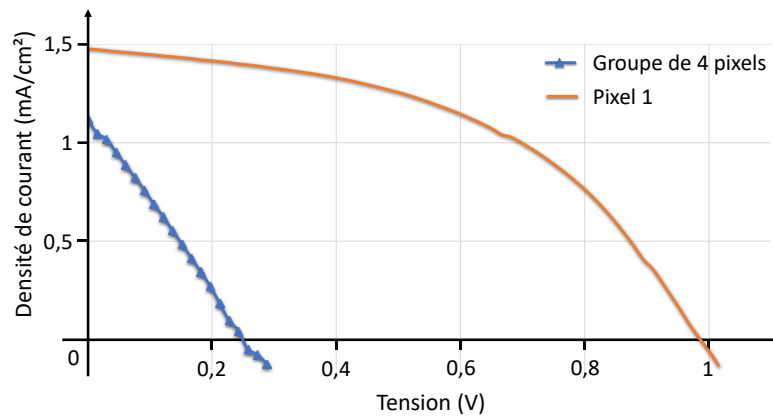


Figure 102. Courbes I(V) d'un pixel et d'un groupe de 4 pixels d'une cellule pérovskite

### 2.3.2. Stabilité dans le temps

La pérovskite se dégrade à cause de l'humidité, mais les dopants ajoutés au spiro-OMeTAD peuvent également venir migrer vers celle-ci et affecter les performances de la cellule [107]. La stabilité des cellules solaires pérovskite est d'ailleurs un des problèmes majeurs de ces dernières.

Un suivi sur plusieurs jours du rendement de deux de nos cellules, dont la pérovskite a subi une compression, est visible sur la Figure 103, et les courbes I(V) équivalentes de la cellule n°1 sur la Figure 104. Les cellules sont stockées sous léger vide (quelques mbar) et sous obscurité entre chaque mesure. Toutes les mesures sont effectuées avec les mêmes paramètres, sur l'ensemble des pixels à la fois. Les mesures sont répétées trois fois pour éviter d'éventuelles erreurs de mesures. On peut remarquer, pour les deux cellules, une augmentation du  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF et donc du rendement les 3 premières semaines, puis une stabilisation. Il est possible qu'après les premières mesures, les effets de charges liés à la polarisation de la cellule permettent de neutraliser une partie des défauts d'interface, limitant les recombinaisons des porteurs de charges. Correa Baena et al. trouvent également un optimal de rendement plusieurs jours (une semaine) après la fabrication [119].

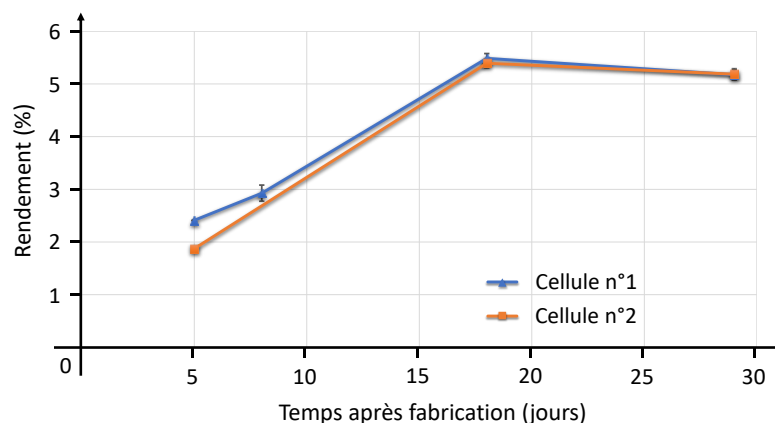


Figure 103. Rendement de 2 cellules pérovskite en fonction de la date de prise de la mesure

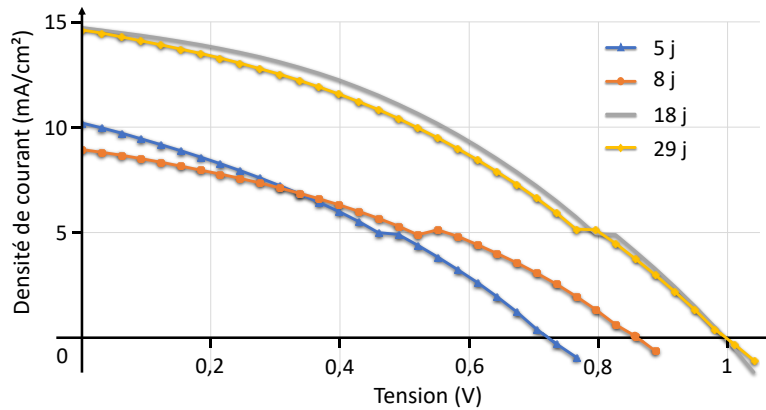


Figure 104. Courbes I(V) de la cellule n°1 mesurée après 5 j, 8 j, 18 j et 29 j après fabrication

En revanche, les performances de nos cellules finissent par retomber, si bien qu'au bout de 6 mois, elles affichent des rendements inférieurs à 1 %.

### 2.3.3. Reproductibilité de la mesure I(V)

De nombreuses différences au niveau du  $J_{SC}$ ,  $V_{OC}$  ou FF ont été constatées lors des mesures de caractéristiques I(V) à la suite sur une même cellule. Dans cette sous-partie nous viserons à expliquer cela.

Afin de visualiser les écarts possibles de mesures, nous avons mesuré la caractéristique I(V) d'une cellule structurée 9 fois d'affilée (courbe bleue de la Figure 105).

On remarque qu'il y a 30 % de différence entre le plus faible et le meilleur rendement, ce qui est important. Sur les mesures, nous avons observé une baisse du  $V_{OC}$ , au fur et à mesure, ce qui peut indiquer une augmentation de la température de la cellule. En effet, l'enchaînement des mesures est susceptible de produire un échauffement de la cellule. Cet échauffement entraîne une modification de la pérovskite en affectant ses propriétés, notamment son gap [114], [124]. L'augmentation de la température a également une influence sur le spiro-OMeTAD, qui a une température de cristallisation de 60°C, avec au-delà de cette température l'apparition de trous, créant des courts-circuits entre la pérovskite et l'électrode de métal [106]. Nous avons également observé une diminution du  $J_{SC}$ , indiquant une baisse de l'extraction du photocourant. On peut l'expliquer par une accumulation de charges aux interfaces limitant l'extraction de ces derniers. Pour intégrer cette accumulation de charges aux interfaces après la mesure, une méthode serait d'effectuer la mesure au moins 5 fois d'affilée, afin d'obtenir une moyenne et l'écart-type de ces mesures. Par exemple, pour cette cellule, le rendement est de 1,46 %  $\pm$  0,14 %. De manière générale, une cellule pérovskite voit son rendement diminuer au fur et à mesure de la journée, et nécessite une période dans le noir pour que les charges retournent à leurs positions initiales [212]. Cependant, cette baisse de rendement est faible (moins de 20 % sur 12h) et ne correspond pas à ce que l'on obtient. C'est pourquoi nous avons exploré la piste de l'échauffement de la cellule.

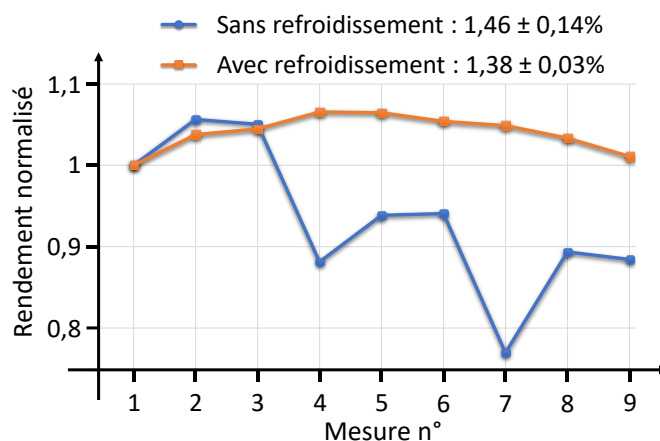


Figure 105. Mesures à la suite du rendement normalisé d'une cellule pérovskite, avec et sans système de refroidissement

Afin de refroidir la cellule pendant la mesure, et ainsi améliorer la précision de nos mesures, nous avons dû intégrer un système de refroidissement. Le plateau refroidi par eau habituellement utilisé n'est pas compatible avec la platine de mesure des cellules pérovskites. Nous avons donc ajouté un ventilateur en dessous de la platine de connexion pour avoir un flux d'air constant sur la cellule. Et pour plus d'efficacité, le refroidissement par eau est activé, afin que le flux d'air arrivant soit lui-même refroidi.

Pour connaître l'efficacité du ventilateur, nous avons mesuré la courbe  $I(V)$  de la cellule 9 fois à la suite (courbe orange de la Figure 105). On remarque que les variations de rendement sont beaucoup plus faibles que précédemment (écart-type de 0,03 %). En ajoutant un système de refroidissement, nous limitons donc les fluctuations de température de la cellule. Il reste cependant toujours quelques écarts, qui peuvent être reliés à l'équipement et la méthode de mesure. D'une part, le temps total d'éclairage indiqué par le logiciel varie à chaque mesure de quelques dixième de secondes malgré des paramètres identiques. D'autre part, la puissance de la lampe peut également varier légèrement dans le temps.

Les différences que l'on remarque sont également propres aux cellules organiques et pérovskites. En effet, des variations et instabilités de la concentration du spiro-OMeTAD oxydé dans l'HTL vont affecter la reproductibilité, la stabilité et les performances des cellules [205], [206]. De plus, les molécules organiques qui composent l'HTL sont sensibles à l'oxygène et à la lumière [213].

Nous en concluons que c'est l'échauffement de la cellule qui est à l'origine des fortes baisses de rendement observées précédemment. Nous avons donc choisi d'utiliser le système de refroidissement décrit pour toutes les mesures.

Les cellules pérovskite, par leur sensibilité à l'oxygène et l'humidité, nécessite des précautions pour une mesure correcte. Il est recommandé d'effectuer la mesure de rendement de conversion en boîte à gants. Il est aussi important de correctement définir les paramètres de mesures (vitesse de balayage faible, pré-éclairage) pour une meilleure correspondance du rendement. Dans notre cas, sans possibilité de faire les mesures en boîte à gants, nous stockons nos cellules dans une boîte sous vide entre chaque lot de mesures. De plus, un système de refroidissement par ventilation a été mis en place pour éviter l'échauffement de la cellule, et pouvoir réaliser

plusieurs mesures à la suite afin d'obtenir une valeur moyenne du rendement. Dans la partie 3, les mesures ont été réalisées avec un pré-éclairage de 2 sec, une vitesse de balayage de 100 mV.s<sup>-1</sup> en sens inverse, et ce 3 fois d'affilé pour obtenir une moyenne et un écart-type. Les courbes présentées dans la suite correspondent à la meilleure valeur.

### 3. Résultats des cellules solaires pérovskite

Durant cette thèse, trois procédés ont été utilisés pour élaborer la couche de pérovskite. Le premier consistait à effectuer un simple recuit de 2h à 100°C après dépôt (on présentera ces cellules comme *cellules sans impression*), la deuxième méthode faisait suivre le dépôt de pérovskite d'un pré-recuit de 10 min puis d'une étape de compression (*cellules avec compression*). Enfin, la dernière démarche consistait à effectuer une étape de nanoimpression après le pré-recuit de 10 min (*cellules structurées*).

Pour une meilleure comparaison d'avec la littérature, voici un tableau (Tableau 13) des différentes valeurs expérimentales des paramètres de cellules pérovskite MAPI :

	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>	FF	η
Expérimental	1,1 – 1,2 V	> 22 mA/cm <sup>2</sup>	75 – 85 %	> 20 %

Tableau 13. Valeurs expérimentales moyennes et théoriques du V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub> et FF des cellules MAPI [109]–[112]

#### 3.1. Obtention des paramètres de résistance série et parallèle

Dans cette partie, nous introduisons les paramètres de résistance parallèle (R<sub>par</sub>) et de résistance série (R<sub>ser</sub>) qui serviront à quantifier les courts-circuits et les différentes résistances d'interfaces. Pour calculer ces paramètres, nous avons fait un ajustement numérique des caractéristiques I(V) grâce à un logiciel créé par Stephan Suckow, reproduisant le schéma équivalent 2 diodes d'une cellule silicium [214].

La cellule se comporte, sous obscurité, comme une diode (Figure 106.a). Lorsque l'on éclaire la cellule, celle-ci génère un courant I<sub>L</sub> (Figure 106.b). Dans les faits, la tension de sortie est limitée par la résistance interne (R<sub>ser</sub>), et le courant par les fuites (ou court-circuit). Ce dernier est représenté schématiquement par une résistance de court-circuit ou parallèle (R<sub>par</sub>) (Figure 106.c). Dans le cas d'une cellule solaire pérovskite, il se crée, à l'éclairement, deux jonctions actives au niveau de l'HTL et de l'ETL. Par conséquent, pour obtenir une représentation la plus correcte de la réalité, il est recommandé d'utiliser deux jonctions PN en série pour représenter le plus justement possible le schéma équivalent d'une cellule pérovskite (Figure 106.c) [215]. Le logiciel utilisé pour l'ajustement numérique est basé sur les cellules silicium, il utilise donc 2 diodes en parallèle et non en série. Cependant, il est possible d'obtenir des résultats relativement proche de la mesure expérimentale pour les cellules pérovskite avec le schéma équivalent d'une cellule silicium [216].

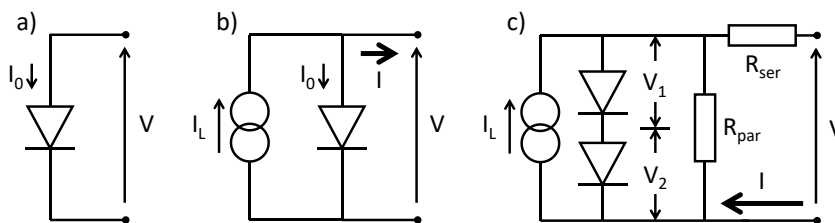


Figure 106. Schéma équivalent a) d'une diode ; b) d'une cellule solaire éclairée ; c) d'une cellule solaire pérovskite avec prise en compte des différentes résistances au sein de la cellule

Il est alors possible, par ajustement numérique à partir de la courbe  $I(V)$  d'une cellule, de remonter aux valeurs des résistances série et parallèle. Avec les valeurs de ces paramètres, il est ainsi plus facile d'analyser les limitations de nos cellules. En effet, pour de bonnes performances, il faut, idéalement, que  $R_{ser} = 0$  et  $R_{par} = +\infty$ . En pratique,  $R_{ser} \approx 2-5 \Omega.cm^2$  tandis que  $R_{par} > 1000 \Omega.cm^2$  (quelques valeurs de la littérature sont données dans le Tableau 14). Lorsque  $R_{ser}$  augmente, ou  $R_{par}$  diminue, la forme de la courbe  $I(V)$  est modifiée, et le  $P_{max}$  change, ce qui induit une baisse du facteur de forme FF (Figure 107 et partie 3.4 du Chapitre 1). La résistance parallèle représente les courts-circuits possibles dans la cellule dus à l'injection de porteurs sur les mauvais contacts (contact entre l'ETL et l'HTL par exemple). Plus cette résistance est faible, et plus il y a de courts-circuits. Pour ce qui est de la résistance série, elle représente l'ensemble des résistivités des couches et des résistances des interfaces. Il faut donc qu'elle soit la plus faible possible. Par exemple, si la couche de  $TiO_2$ , qui n'est pas un bon conducteur, est trop épaisse, la résistance série augmente. A l'inverse, si la couche de métal, servant de contact, est trop fine ou présente des discontinuités, la résistance de cette couche sera plus importante.

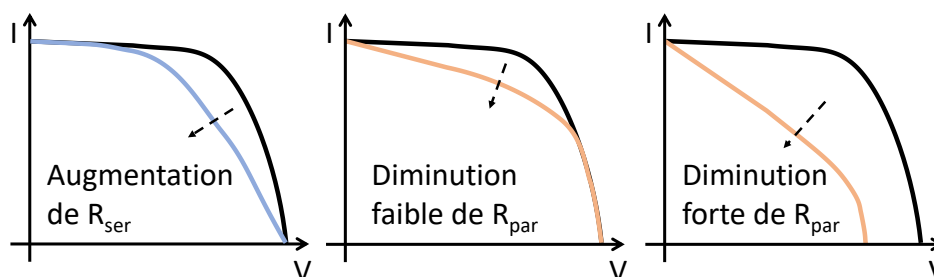


Figure 107. Incidence de l'augmentation de  $R_{ser}$ , et de la diminution de  $R_{par}$  sur une courbe  $I(V)$  d'une cellule solaire. Ces résistances n'impactent pas le  $J_{SC}$  ou le  $V_{OC}$ , excepté pour des faibles valeurs de résistance parallèle ( $< 100 \Omega.cm^2$ )

Année	Structure	Rendement	FF (%)	$R_{par}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ser}$ ( $\Omega.cm^2$ )
<b>2014</b> [203]	FTO/c-TiO <sub>2</sub> (ALD)/m-TiO <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /Spiro/Au	12,56 %	72	4002	5,6
<b>2016</b> [216]	Aucune donnée	15,6 %	-	2676,5	2,923
<b>2018</b> [215]	ITO/c-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> (50 :5 MAI:MACI)/Spiro/Au	15,6 %	72,73	4280	2,61
<b>2018</b> [215]	ITO/c-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> (50 :0 MAI:MACI)/Spiro/Au	15,6 %	72,73	840	1,41
<b>2019</b> [217]	FTO/c-TiO <sub>2</sub> (spin coating)/ m-TiO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> / Spiro/Au	14,53 %	66,26	20100	2,24

Tableau 14. Report de différentes valeurs de résistance série et parallèle de cellules pérovskite

Cet ajustement numérique va nous aider à analyser les performances de nos cellules. En effet, malgré le soin apporté à la réalisation de nos cellules, de nombreux dispositifs se sont révélés non fonctionnels, ou avec de faibles performances, et ce indépendamment des variations dues au protocole de mesure I(V).

Avant d'entrer plus en détail pour chaque type de cellule, nous avons regroupé dans le Tableau 15, les paramètres de la meilleure cellule de chaque type.

	Cellules		
	Sans impression	Avec compression	Structurées
$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	1,75	17,49	5,83
$V_{oc}$ (V)	0,69	0,93	1,09
FF (%)	28,4	36	40,45
$\eta$ (%)	0,34	5,86	2,56
$R_{ser}$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	102	25,76	38,5
$R_{par}$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	350	5906	7799

Tableau 15. Comparaison du  $J_{sc}$ , du  $V_{oc}$ , du FF, du rendement, de la résistance série et de la résistance parallèle de la meilleure cellule sans compression, avec compression et structurée

On peut voir que grâce au procédé d'impression, les cellules obtenues sont meilleures. Le  $J_{sc}$  et le  $V_{oc}$  sont améliorés à chaque fois par rapport à une cellule sans impression, alors que l'épaisseur est inférieure. On voit donc déjà les avantages de l'impression sur les cellules : l'augmentation de la taille des grains permet de diminuer le nombre de recombinaisons, la compacité de la couche améliore le déplacement des charges, et la baisse de la rugosité améliore l'interface entre la pérovskite et l'HTL. On remarque également une résistance série très élevée par rapport à la littérature dans tous les cas, ce qui amène à conclure que l'impression de la pérovskite n'est en pas la cause. Une analyse plus complète sur tous ces paramètres sera donnée dans les parties qui suivent.

### 3.2. Le cas des cellules sans impression

La Figure 108 représente la courbe I(V) de notre meilleure cellule pérovskite sans impression. Après le dépôt de pérovskite synthétisée au laboratoire, le recuit a été effectué sur une plaque chauffante (2h à 100°C sous boîte à gants), sans traitement supplémentaire. Les couches de spiro-OMeTAD et d'or ont ensuite été déposées comme pour le reste des cellules.

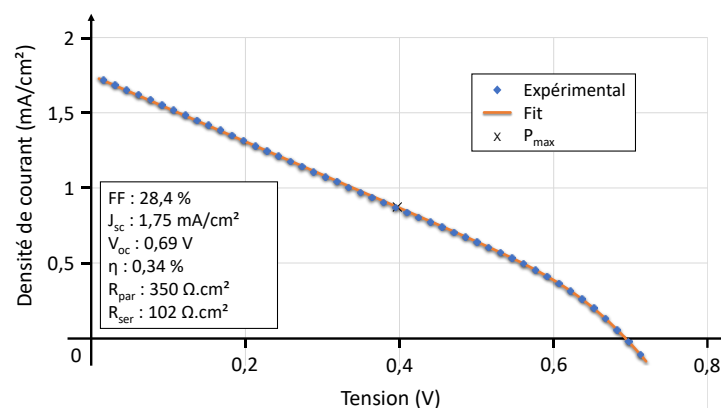


Figure 108. Courbe I(V) d'une cellule pérovskite sans impression



On remarque, sur la courbe, que les trois valeurs clés d'une cellule photovoltaïque, le  $J_{SC}$ , le FF et le  $V_{OC}$ , et donc le rendement, sont très faibles par rapport à la littérature. Le  $V_{OC}$  et le  $J_{SC}$  sont directement liés à la qualité de la pérovskite et des interfaces. Le FF, quant à lui, représente, d'une manière schématique, la résistance parallèle et la résistance série de la cellule.

Parmi les causes possibles de ces faibles valeurs, on retrouve en premier lieu les erreurs qui ont pu être commises pendant la fabrication de la cellule. Les incertitudes de pesée, ou la non-reproductibilité de l'oxygénation de l'HTL sont d'ailleurs données pour chaque étape dans la partie 1.

De plus, une dégradation de la couche de pérovskite et/ou la couche de spiro-OMeTAD peut se produire car ces deux produits sont sensibles aux conditions environnementales, en particulier l'air et notamment le taux d'humidité [22]. Ces dégradations peuvent se produire avant (sur les précurseurs), pendant, ou après la fabrication. Il est donc important de maintenir les cellules sous vide, ou sous atmosphère contrôlée dès que possible.

Une dégradation du spiro-OMeTAD peut détériorer les résistances  $R_{ser}$  et  $R_{par}$ . En effet, le spiro-OMeTAD a besoin d'être dopé avec de l'oxygène pour une meilleure conductivité. S'il se dégrade, la résistance série du spiro-OMeTAD va donc augmenter, entraînant une baisse de la tension. De plus, comme discuté section 2.3.3, une dégradation de cette couche peut entraîner l'apparition de trous, laissant alors la possibilité aux électrons d'entrer en contact avec l'or, créant localement des courts-circuits (baisse de  $R_{par}$ ). Une dégradation de la pérovskite par l'extérieur aura quant à elle, pour effet d'impacter le  $J_{SC}$  et le  $V_{OC}$ , puisque la durée de vie des porteurs diminuera, mais également sur la résistance parallèle en cas d'apparition de trous. De plus, le spiro-OMeTAD peut détériorer la qualité de la pérovskite du fait d'une migration de ses dopants dans la couche, comme le sel de lithium [107].

Les causes abordées jusqu'à présent ne sont pas spécifiques à nos cellules, et même les groupes atteignant les 20 % de rendement sont confrontés à des variations de performance des cellules dans une large plage [121].

Il y a cependant des causes qui sont spécifiques à notre procédé. Tout d'abord, sans compression, la pérovskite cristallise sous forme de petits grains (de l'ordre de 500 nm), ce qui amène à avoir un nombre important de joints de grains dans la couche (voir partie 8 du Chapitre 2). Or, des études ont montrées que les joints de grains sont le siège de recombinaisons des porteurs de charges, et que plus les grains sont grands, meilleur est le rendement [218].

Il apparaît également à la DRX (voir Chapitre 3, partie 4) que la couche de pérovskite sans impression a un pic (202) visible en plus. Cela signifie que cette pérovskite a un plan cristallin qui n'a pas la même orientation que les deux autres. La diffusion des porteurs de charges peut alors en être diminuée.

De plus, pour le recuit de notre pérovskite élaborée au laboratoire, nous avons choisi un temps de 2h, basé sur les recommandations d'Ossila pour leur pérovskite, et d'une température de 100°C, qui correspond à la température que nous employons pour l'impression de notre pérovskite. Cependant les conditions de recuit sont différentes lors de la compression. En effet, dans ce cas, la pérovskite est maintenue à 100°C entre deux lames de verre et silicium, ainsi que deux plaques chauffantes. Dans le cas du recuit simple, qui se passe en boîte à gants, la pérovskite

se refroidit par convection naturelle sur sa face avant. Cette différence de conditions thermiques peut expliquer la différence de cristallinité de la pérovskite et donc des performances des cellules. De plus, sans optimisation du recuit la rugosité de la couche de pérovskite est très élevée (environ 75 nm, voir Figure 51 du Chapitre 2), ce qui peut limiter le bon étalement du spiro-OMeTAD de façon homogène sur toute la surface. Une interface rugueuse entre le spiro-OMeTAD et la pérovskite entraînant une augmentation de la résistance série. De plus, cette mauvaise interface limite la collecte des porteurs, et augmente les recombinaisons de ces derniers. S'en suit alors une baisse du  $J_{SC}$  et du  $V_{OC}$ . Dans une moindre mesure, l'absence de compression sur la couche de pérovskite pourrait entraîner la formation de trous dans cette dernière, créant des chemins de conduction entre l'HTL et l'ETL, ce qui expliquerait cette faible résistance parallèle. Pour finir, sans impression, l'épaisseur de la couche de pérovskite est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Si la longueur de diffusion des porteurs est de l'ordre de la centaine de nanomètres au mieux, alors une grande partie des porteurs de charges ne sont pas récupérés dans les contacts.

Le rendement de nos cellules sans impression reste à de très faible valeur, et ne dépasse pas 0,4 % de rendement, contrairement aux cellules dont la pérovskite a subi une étape d'impression. Cette différence nous laisse à penser qu'indépendamment de la dégradation d'une des couches, la qualité du film de pérovskite est en cause, notamment du fait d'un recuit non optimisé, et de l'épaisseur élevée. Des mesures complémentaires, tels que la durée de vie des porteurs, seraient à effectuer afin de pouvoir comparer la qualité de la couche avec ou sans impression.

### 3.3. Le cas des cellules avec compression

Des cellules ont été réalisées avec compression de la couche de pérovskite afin d'obtenir des cellules de référence, pour une comparaison par rapport à des cellules comportant des structures nanophotoniques. Nous allons voir dans la suite les résultats des différentes caractérisations de ces cellules.

En clivant une cellule après sa fabrication, et en l'observant au MEB (Figure 109), on retrouve la bonne planéité de la couche de pérovskite et le spiro-OMeTAD apparaît correctement déposé par-dessus. Il est également possible de visualiser les couches de contact d'or, et d'ITO. Le  $\text{TiO}_2$  est quant à lui peu visible, puisque la couche ne mesure que 20 nm d'épaisseur. La structure ne présente pas de trous dans les couches, ni de chemin amenant à des courts-circuits. Cette vue en coupe permet de confirmer que l'épaisseur de la couche de pérovskite est bien celle visée (environ 300 nm), ce qui doit d'améliorer la collecte des porteurs. De même, la mesure d'épaisseur du film de spiro-OMeTAD (environ 300 nm) montre que nous nous situons au niveau de la littérature [121].



Figure 109. Image MEB, en partie colorisé numériquement, d'une cellule pérovskite vue en coupe

La seule observation MEB laisse à penser que la cellule ne comporte pas de court-circuit, contrairement à une cellule sans compression. Pour confirmer cela, nous avons mesuré la caractéristique  $I(V)$  de nos cellules avec compression. Les résultats des mesures, ainsi que les ajustements numériques des courbes sont montrés sur la Figure 110, et sur le Tableau 16.

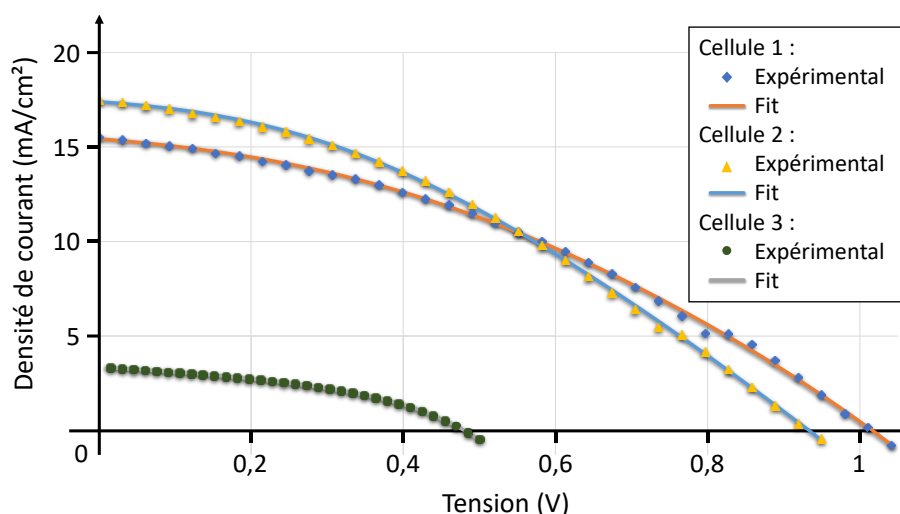


Figure 110. Courbe  $I(V)$  et ajustement numérique de trois cellules pérovskite avec compression

	FF (%)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	$\eta$ (%)	$R_{par}$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$R_{ser}$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
Cellule 1	37,11	15,53	1,01	5,76 ± 0,1	7447	25,33
Cellule 2	36	17,49	0,93	5,87 ± 0,01	5906	25,76
Cellule 3	41,6	3,36	0,48	0,67 ± 0,03	1004	25,9

Tableau 16. Comparaison du FF, du  $J_{SC}$ , du  $V_{OC}$ , du rendement, de la résistance parallèle et de la résistance série de trois cellules pérovskite avec compression

Plusieurs de nos cellules sont semblables à la courbe de la cellule 3 de la Figure 110, avec un  $J_{SC}$  faible comparé à la littérature [171], ce qui peut expliquer le faible  $V_{OC}$ . Rappelons que le  $V_{OC}$  représente l'écart d'énergie entre les pseudos niveaux d'énergie des électrons et des trous, et que cet écart est lié avec le nombre de porteurs photogénérés. (voir partie 3.4 du Chapitre 1). En revanche, pour deux de nos cellules (cellule 1 et cellule 2 de la Figure 110), nous avons obtenu des rendements nettement plus élevés. En étudiant leurs courbes respectives, on constate que le  $V_{OC}$ , et le  $J_{SC}$  se rapprochent des valeurs de l'état de l'art des cellules de pérovskite de 2014 [203]. Cependant, le FF est deux fois inférieur. En analysant alors les résistances séries et parallèles de nos cellules, on peut conclure que la résistance parallèle se trouve au niveau de la littérature (voir Tableau 16), tandis que la résistance série est plus élevée. C'est d'ailleurs cette résistance qui est à l'origine du faible FF. En effet, avec une résistance série aux alentours de 2 à 5  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>, le FF de nos cellules serait supérieur à 70 % et le rendement augmenterait à 12 %.

Au vu de ces paramètres, on peut supposer que les performances de nos cellules avec compression, en retrait par rapport aux résultats de la littérature, sont surtout dues à une forte résistance série dans la cellule. Le courant et la tension créés par la pérovskite sont suffisant pour des rendements supérieurs à 10 %, équivalent aux années 2014 de l'état de l'art des cellules pérovskites [203]. Il est cependant tout à fait logique que ces valeurs soient faibles comparés aux records des cellules en 2020, puisque la pérovskite utilisée est surtout optimisée pour l'impression et non pour avoir les meilleures performances électroniques.

Afin d'améliorer les performances de nos cellules, il faudrait effectuer des tests complémentaires sur la résistance de chaque couche et de chaque interface pour déterminer comment diminuer la résistance série de nos cellules.

La résistance série déterminée reste beaucoup plus faible que dans le cas d'une cellule sans compression. Il en est de même pour la résistance parallèle qui s'améliore dans le cas d'une cellule avec compression. On peut supposer que la compression de la pérovskite est à l'origine de ces améliorations. En effet, lorsque l'on presse la pérovskite, celle-ci devient beaucoup plus compacte (voir Figure 67 du Chapitre 3). Les charges se déplacent alors plus facilement, diminuant la résistance de la pérovskite. Il semblerait même que la compression diminue le nombre de défauts dans la couche de pérovskite, améliorant par la même occasion le  $V_{OC}$  [155]. De plus, comme la rugosité de la couche de pérovskite est largement diminuée (pour atteindre 6,5 nm contre 70 nm sans compression), les dépôts suivants sur cette couche en sont facilités. Ceci permet d'obtenir une couche de spiro-OMeTAD de meilleure qualité, diminuant le nombre de pores. Ceci améliore la résistance série, et également réduit le nombre de court-circuit. Enfin, avec une plus faible rugosité de pérovskite, l'interface entre cette dernière et le spiro-OMeTAD est plus plane, facilitant le passage des porteurs, qui se recombinent moins.

Avec l'ajout d'une étape de compression, les performances des cellules sont donc augmentées grâce à l'amélioration de la qualité de la couche de pérovskite. Outre une rugosité plus faible de la couche, son épaisseur est diminuée, atteignant une taille compatible avec les longueurs de diffusion supposées des porteurs dans leurs collecteurs respectifs. C'est ainsi que nos cellules peuvent produire une densité de courant d'environ  $17 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cependant, il reste quand même une forte résistance série dans la cellule, et des tests supplémentaires, notamment de mesure TLM (mesure de résistance de couches et d'interfaces entre deux matériaux), seraient à effectuer afin de déterminer les différentes origines des problèmes relatifs à nos cellules avec compression.

### 3.4. Cellules comportant une structure nanophotonique

L'objectif de cette thèse est d'améliorer et de contrôler l'absorption dans les cellules pérovskite par l'intégration d'un cristal photonique dans la couche d'absorbeur de la cellule. Pour cela, nous avons développé la nanoimpression de pérovskite au laboratoire (voir Chapitre 3), et nous avons réussi à intégrer cette étape dans la réalisation de cellule solaire structurée. Un rendement de 2,56 % a ainsi été atteint. Cette partie se concentrera en premier lieu, sur les simulations et caractérisations optiques d'une cellule structurée. Puis en second lieu, nous présenterons les résultats des performances de ces cellules, dont une photographie est visible Figure 111.

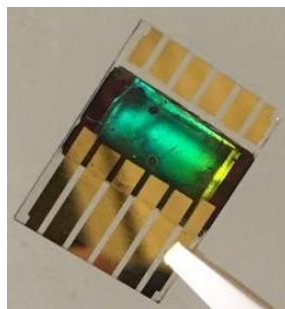


Figure 111. Photographie d'une cellule pérovskite structurée. Les irisations vert-bleu sont dues à la structuration de la pérovskite

### 3.4.1. Simulations et caractérisations optiques

#### 3.4.1.a. Simulations

Afin de connaître l'efficacité d'une structure nanophotonique de pérovskite sur les performances d'une cellule pérovskite, nous avons utilisé une extension du langage Lua : le logiciel S4 créé par le groupe de Fan à l'université de Stanford [219], et qui se base sur la méthode RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis). Ce logiciel nous permet de simuler l'absorption de la pérovskite en fonction de la longueur d'onde, tout en jouant sur la structuration périodique de la couche. Nous pouvons alors prévoir les modes photoniques et calculer l'absorption optique par un cristal photonique de pérovskite. Les simulations ont été réalisées par Emmanuel Drouard, Raphaël Mermet Lyaudoz, Hai Son Nguyen et Mohamed Amara, en utilisant les indices de réfraction du MAPI de Chen et al. [220], et en considérant l'empilement de cellule suivant : verre *sodalime* (substrat) / ITO (100 nm) / TiO<sub>2</sub> (20 nm) / pérovskite (300 nm) / spiro-OMeTAD (300 nm) / Or (300 nm).

Pour trouver l'absorption optique maximale par un cristal photonique de pérovskite, nous avons balayé plusieurs paramètres tels que la période ou la profondeur de structuration du CP (voir Figure 112). Nous pouvons voir que l'absorption est maximale pour une période d'environ 430 nm et une profondeur de structuration située entre 70 et 100 nm. Nous avons également calculé le  $J_{SC}$  théorique de la cellule pérovskite pour connaître le gain possible.

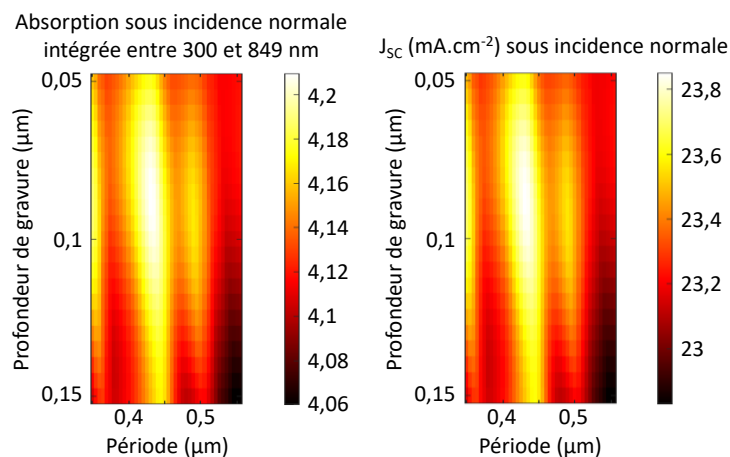


Figure 112. Simulation de l'absorption et du  $J_{SC}$  en fonction de la profondeur de structuration et la période du CP

Pour un souci de compréhension, nous exposerons, par la suite, les résultats avec des paramètres fixes de la structuration de la pérovskite qui sont : diamètre des trous = 411 nm, profondeur des trous = 85 nm et période = 430 nm (voir Figure 113).

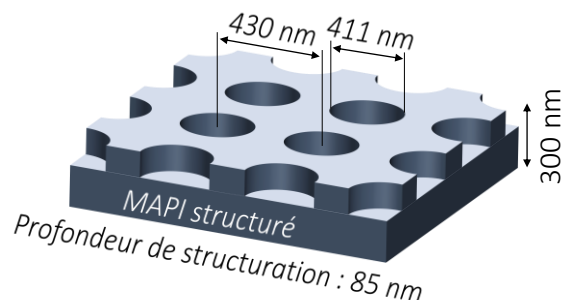


Figure 113. Schéma 3D des paramètres du MAPI optimisés pour une cellule photovoltaïque grâce à la simulation

L'absorption simulée en fonction de la longueur d'onde sous un éclairage AM1.5G est présentée sur la Figure 114. La référence est tracée sur le même graphe pour comparaison, et correspond à l'absorption d'une couche de pérovskite plane de volume équivalent (soit une épaisseur de 270 nm). On obtient une absorption similaire sur la gamme 400 - 600 nm. Entre 600 et 750 nm, l'absorption varie légèrement. Puis, à partir de 750 nm, alors que pour la référence l'absorption chute brusquement, on remarque que l'absorption de la pérovskite structurée comporte un pic d'absorption supplémentaire. Celui-ci permet d'avoir, pour la pérovskite structurée, une absorption très élevée sur une plage de longueur d'onde d'une dizaine de nanomètres centré à 780 nm. Ici, l'ajout d'un cristal photonique dans la pérovskite permet d'augmenter son absorption à des longueurs d'onde proche de son gap. Cette augmentation de l'absorption est visible lorsque l'on calcule le  $J_{sc}$  théorique de la cellule en fonction d'un éclairage AM1.5G. A incidence normale, la densité de court-circuit passe de  $22,73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une référence plane à  $23,85 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour une pérovskite structurée, soit un gain de 4,9 %.

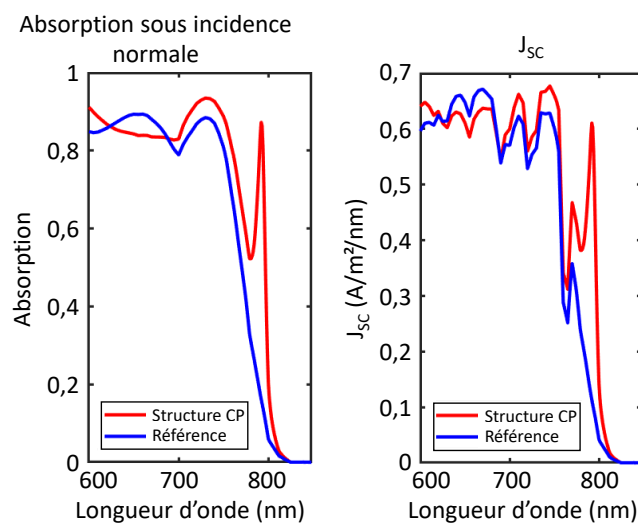


Figure 114. Modélisation de l'absorption et du  $J_{sc}$  d'une couche de pérovskite avec et sans cristal photonique (CP)

Les simulations montrent que l'ajout d'un cristal photonique dans la couche de pérovskite augmente l'absorption pour des photons d'énergie proche du gap de la pérovskite permettant un gain de 4,9 % de la densité de courant. La suite de la partie portera sur des mesures expérimentales, afin de confirmer ou d'infirmer ces résultats.

#### 3.4.1.b. Caractérisations optiques

Dans le Chapitre 3, nous avons pu valider la structuration par *nanoimprint* de la pérovskite pour former un cristal photonique. Cependant, les observations MEB ne permettent pas de vérifier si le réseau joue son rôle et améliore l'absorption pour des photons d'énergie proche du gap de la pérovskite. La technique de photoluminescence (PL) est un moyen de caractérisation qui permet de vérifier cela.

La spectroscopie de photoluminescence consiste à exciter hors résonance un échantillon à l'aide d'un faisceau laser. Le matériau va réagir en passant dans un état hors équilibre. Par un processus de recombinaison des charges, le système revient à son état fondamental en émettant

des photons que l'on récupère grâce à un système de lentilles sur un capteur de lumière en passant par un spectromètre. Nous avons utilisé une version spécifique, dite « imagerie en espace de Fourier », de ce système, qui permet de mesurer à la fois la réponse spectrale et la réponse angulaire d'un échantillon (Figure 115). Il est donc notamment possible de déterminer le gap d'un matériau, ainsi que les différents modes photonique d'un cristal photonique. Notons que la mesure de PL ne donne pas d'information quantitative du *light trapping*, car ce n'est pas une mesure direct de l'absorption de la structure. Cependant, grâce au principe de réciprocité, nous pouvons faire le parallèle que dans le cas d'une hausse de l'émission par l'extraction de lumière dû aux modes photoniques, le matériau voit également son absorption qui augmente par piégeage de lumière à travers ces modes.

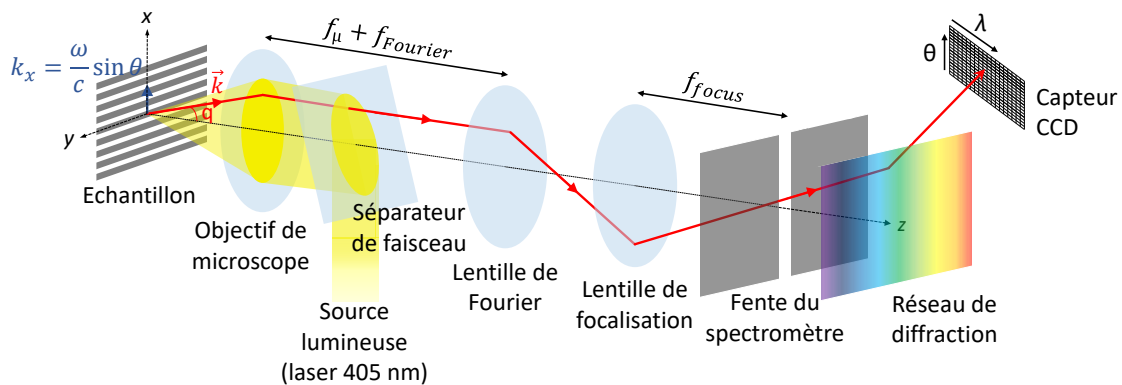


Figure 115. Schéma du montage expérimental de photoluminescence

Pour mettre en évidence les modes photoniques au sein de la couche pérovskite, nous avons d'abord étudié en PL les échantillons de pérovskite seule (structurée ou simplement pressée à plat) sans couche de spiro-OMeTAD ou d'or. Le substrat de ces échantillons consiste en une couche de 2  $\mu\text{m}$  de silice thermique ( $\text{SiO}_2$ ) sur silicium. La couche épaisse de  $\text{SiO}_2$  sert à isoler optiquement la couche pérovskite du silicium, et dont les modes optiques sont presque identiques au substrat de verre utilisé pour les cellules solaires. Avant le dépôt de pérovskite, nous avons déposé 20 nm de  $\text{TiO}_2$  pour que la surface de contact du substrat avec la pérovskite soit la même que lors de l'optimisation de la nanoimpression.

Dans le cas d'un échantillon sans structuration, et donc sans résonances de Bloch, il n'y a pas de dépendance angulaire du spectre de PL. Ce spectre de PL est donné sur la Figure 116. On voit ainsi que le pic de PL de la pérovskite que nous utilisons est centré sur 760 nm. Il correspond aux résultats obtenus par Pourdavoud et al., dont notre élaboration de pérovskite est tirée [150].

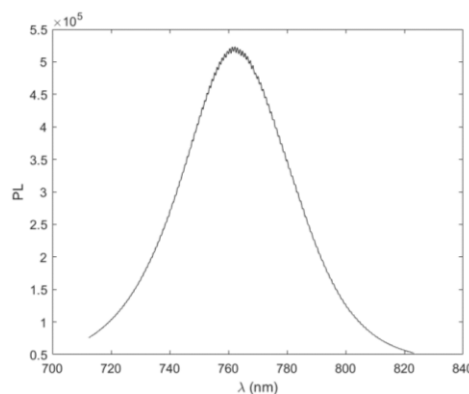


Figure 116. Courbe de photoluminescence d'une couche de pérovskite non structurée.

Sur la Figure 117.a est représentée la mesure expérimentale du spectre d'émission pour chaque angle d'émission du cristal photonique de pérovskite. Ces résultats mettent clairement en évidence la présence des modes photoniques au-delà du gap de pérovskite. Il est également montré que l'émission est fortement augmentée grâce à ces modes. Par exemple, si l'on se place à l'angle 0°, on peut voir qu'il y a de fortes émissions jusqu'à 815-820 nm, alors que normalement le gap de la pérovskite (gap théorique du MAPI = 780 nm) fait que l'émission est quasiment nulle à cette longueur d'onde (voir Figure 116). Indirectement, la réciprocité suggère que si l'émission est améliorée par l'extraction de photons à travers les modes photoniques, alors l'absorption l'est également via ces modes. Comme expliqué dans le Chapitre 1, et comme on peut le voir ici, le gain ne se fait que sur des longueurs d'onde données et non pas sur toute la gamme spectrale d'absorption.

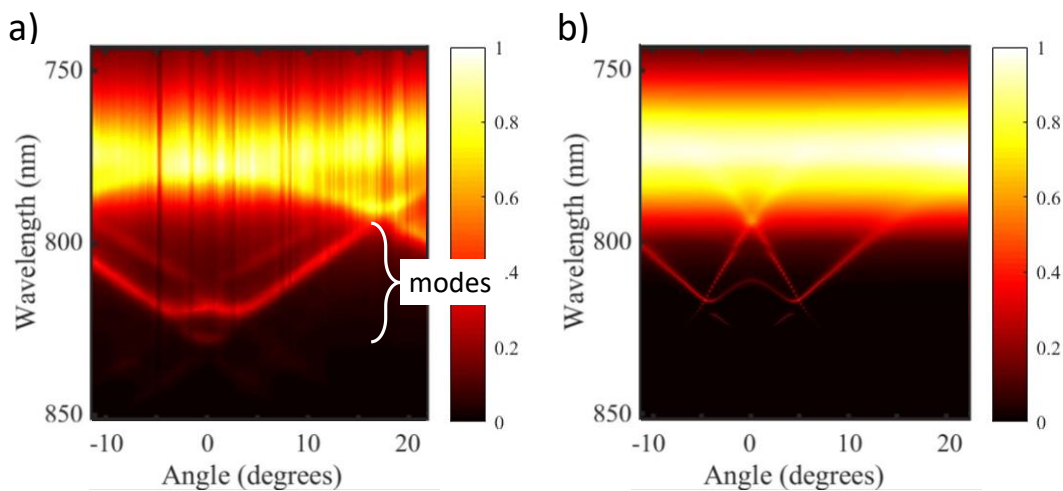


Figure 117. a) Spectre de photoluminescence expérimental ; b) Spectre de photoluminescence simulé. Les deux spectres sont effectués pour un cristal photonique de MAPI de période 520 nm, profondeur de structuration de 200 nm et diamètre des trous de 470 nm. L'épaisseur totale de la couche de pérovskite est de 430 nm. Les traits verticaux sont des artefacts de mesure, qui ont tendance à s'atténuer lorsque l'on ouvre la fente d'entrée du spectromètre, mais la réponse est alors moins précise.

Sur la Figure 117.b est représenté le résultat de simulation numérique correspondant à la mesure expérimentale. Qualitativement, on retrouve bien les modes photoniques sous le gap de pérovskite et l'augmentation de PL par l'extraction via ces modes. Cependant, il y a certains désaccords quantitatifs entre la mesure et la simulation. On retrouve sur les deux figures un cône qui descend jusqu'à environ 820 nm. Cependant, en simulation, l'ouverture est plus faible de quelques degrés. De plus, deux branches sont visibles en simulation, qui partent d'un angle de 0° et dont l'émission reste constante lorsque la longueur d'onde augmente ainsi que l'angle. C'est l'inverse qui se produit lors de la mesure expérimentale. Les différences entre simulation et mesure peuvent provenir de certains paramètres qui diffèrent, tels que la profondeur des trous ou la période. Mais il est plus probable qu'elles proviennent d'une dissymétrie des trous dans la pérovskite, ou de la forme des trous eux-mêmes, qui sont simulés comme des trous à flancs verticaux et parfaits, mais qui expérimentalement ressemblent plus à des troncs de cônes. On peut également citer les indices de réfraction de nos couches, et en particulier l'indice de notre pérovskite, qui sont utilisés. Ceux-ci sont tirés de la littérature et peuvent ne pas correspondre avec exactitude à nos produits. Des mesures complémentaires d'ellipsométrie sur notre couche de pérovskite seraient à prévoir afin de déterminer avec précision les indices optiques de notre pérovskite.



Malgré tout, simulation et mesure sont d'allures semblables, et montrent que le cristal photonique de pérovskite introduit des modes photoniques dans la couche.

Afin de vérifier que les modes photoniques de la pérovskite sont aussi présents dans une cellule complète, nous avons mesuré sur notre banc de photoluminescence une cellule structurée en deux endroits différents (sur le spiro-OMeTAD et sur la couche d'or). On peut observer les résultats sur la Figure 118. Le pic d'intensité aux alentours des longueurs d'onde 780 nm est nettement moins visible, puisque la couche de spiro-OMeTAD et la couche d'or réduisent l'intensité de la réponse PL de la pérovskite [221]. On voit cependant que des modes photoniques sont présents comme attendus, au-delà du gap. Ces modes sont différents de ceux observés sur la couche de pérovskite seule, car les paramètres du cristal photonique sont différents. En effet, lors des tests expérimentaux, les simulations n'étaient pas terminées et plusieurs paramètres de cristaux photoniques ont donc été testés en fonction des premiers résultats de simulations.

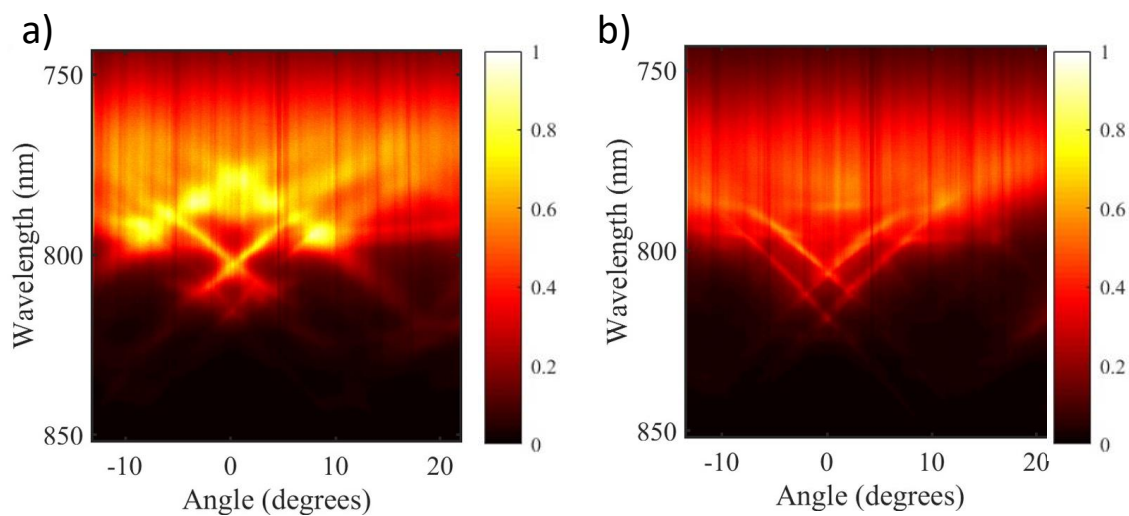


Figure 118. a) Spectre de photoluminescence expérimental de ITO / TiO<sub>2</sub> / MAPI / Spiro-OMeTAD ; b) Spectre de photoluminescence expérimental de ITO / TiO<sub>2</sub> / MAPI / Spiro-OMeTAD / Or. Les deux spectres représentent la photoluminescence du cristal photonique de MAPI de période 480 nm, profondeur de structuration de 100 nm et diamètre des trous de 270 nm. L'épaisseur totale de la couche de pérovskite est de 324 nm. Les deux spectres sont effectués sur le même échantillon à des endroits différents.

Des simulations montrent que la structuration de la pérovskite permet d'améliorer l'absorption aux alentours du gap, et amènerait à une augmentation du courant produit par une cellule pérovskite. Les simulations montrent que l'augmentation de l'absorption se caractérise par des modes photoniques visibles en PL. Des mesures expérimentales sur une couche de pérovskite seule, puis sur une cellule ont confirmé l'existence de ces modes photoniques, et donc une hausse de l'absorption. Cependant, ces résultats sont préliminaires et pour une comparaison quantitative, il serait nécessaire d'utiliser une mesure de l'absorption par sphère intégrante. De plus, les moules utilisés ici n'ont pas les paramètres optimisés par simulation, ce qui ne permet pas d'avoir l'absorption maximale d'un cristal photonique de pérovskite.

### 3.4.2. Caractérisation FIB

La Figure 119 représente une vue en coupe par Focus Ion Beam (FIB) d'une cellule structurée par nanoimpression de pérovskite. L'observation entraîne la gravure sur une surface d'environ 400  $\mu\text{m}^2$  de l'échantillon, afin d'observer par la suite les différentes couches qui le composent.

Cette opération dégrade la cellule puisqu'un dépôt de carbone est réalisé à l'endroit de la cross-section, avant la gravure, pour éviter d'attaquer directement l'échantillon et de détruire totalement la surface. Ce procédé expose de plus à l'air la pérovskite et le spiro-OMeTAD, et il crée un trou dans la cellule, engendrant des discontinuités dans les couches. Pour finir, l'observation in fine de la gravure réalisée par faisceau d'ions charge la cellule. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser l'observation au FIB sur une cellule ne comportant qu'un très faible rendement, afin de ne pas compromettre celles qui pourraient avoir un rendement supérieur à 1 %. De plus la cellule observée comporte un dépôt d'or d'une épaisseur inférieure à 100 nm (au lieu des 200 nm habituels).

L'observation de la Figure 119 confirme qu'il y a des trous périodiques dans la couche de pérovskite. On voit également que le spiro-OMeTAD s'est déposé sur toute la surface et a pu s'infiltrer dans les trous de pérovskite. Il y a donc une continuité entre le spiro-OMeTAD et la pérovskite, ce qui permet une collecte des porteurs de charges sur toute la surface. C'est une bonne chose car la longueur de diffusion des porteurs est supposée faible, et ils doivent donc être collectés au plus près de leurs photogénération. Avec cette observation au FIB, nous pouvons donc confirmer la structuration de la pérovskite, mesurée à la PL, et également voir que le dépôt de spiro-OMeTAD est planarisant sur la pérovskite.



Figure 119. Image FIB, en partie colorisée numériquement, d'une cross-section d'une cellule pérovskite avec structure

Malgré cela, nous avons pu remarquer quelques inhomogénéités au niveau de la couche de pérovskite, ce qui a pu affecter localement le dépôt de spiro-OMeTAD. Sur la Figure 120, on peut voir ce qui semble être des trous dans la couche de pérovskite, causés par des inhomogénéités du moule, ou un mauvais dépôt.

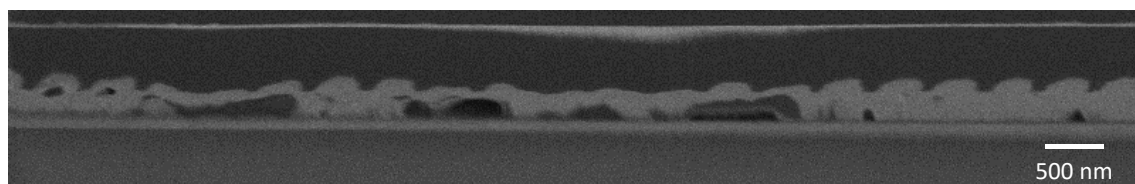
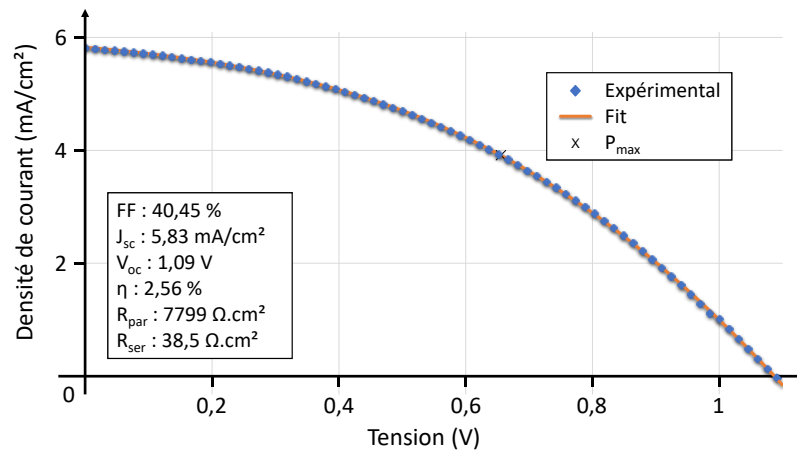


Figure 120. Image FIB d'une cross-section d'une cellule pérovskite avec structure. Des discontinuités sont visibles dans la couche de pérovskite.

### 3.4.3. Courbes I(V)

Pour la cellule observée au FIB (Figure 119 et Figure 120) nous obtenons une droite lors de la mesure de sa caractéristique I(V). Les trous vus dans la pérovskite ont entraîné un nombre important de courts-circuits (insertion de spiro-OMeTAD jusqu'à la couche de TiO<sub>2</sub>) impactant totalement la courbe I(V), qui n'avait alors plus la caractéristique d'une diode.

Cependant, nous avons également obtenu des cellules sans court-circuit ( $R_{\text{par}} > 2000 \Omega$ ), ce qui montre que les inhomogénéités de la couche de pérovskite observées au FIB sont liées à cet échantillon spécifique, erreur de fabrication, ou dégradation, et ne sont pas une spécificité du procédé. La Figure 121 présente les résultats obtenus sur une cellule avec structure nanophotonique fonctionnelle électriquement, et qui présente un rendement de 2,56 %.



Comme pour la cellule avec compression, la résistance série de notre cellule est très élevée. Tandis que la valeur de la résistance parallèle est dans les normes pour une cellule pérovskite. On peut voir également que le  $V_{\text{oc}}$  de la cellule est important (très proche de la littérature [112]). Cependant, on retrouve une faible densité de courant comparé à la littérature et aux cellules avec compression que nous avons obtenues. Sans tests supplémentaires, il est difficile de déterminer l'origine des recombinaisons de ces porteurs, mais on peut invoquer la morphologie plus complexe de l'interface pérovskite/spiro-OMeTAD, qui nécessite une optimisation technologique supplémentaire. De plus, le faible nombre de cellules réalisées ne nous permet pas de conclure de l'impact de la nanoimpression sur la densité de courant.

Finalement, on peut retrouver une certaine correspondance entre les cellules avec compression et structurées, excepté sur la densité de courant : un  $V_{\text{oc}}$  normal (proche de 1V) et un FF faible qui est causé par une forte résistance série dans la cellule. Nous avons également remarqué les mêmes problèmes de mesures, à savoir l'hystérésis de la pérovskite, le rendement qui est modifié en fonction de la vitesse de balayage, et le besoin de polarisation de la cellule avant mesure.

Grâce à l'observation au FIB, nous avons eu la confirmation que le spiro-OMeTAD a pu se déposer de façon homogène sur les structures de la pérovskite. Et les mesures de caractéristiques I(V) ont confirmé que la cellule est fonctionnelle électriquement, avec un rendement de 2,56 %. Il n'en reste pas moins de nombreux tests à effectuer pour comprendre d'où provient cette si forte résistance série, et pouvoir améliorer ces performances. Cela permettrait alors d'observer une augmentation du  $J_{\text{sc}}$  dans le cas des cellules structurées, comme prédit dans les simulations.

## 4. Conclusion

Après avoir réussi à créer un cristal photonique dans une couche de pérovskite par nanoimpression (Chapitre 3), nous avons cherché à intégrer ce type de structure dans une cellule photovoltaïque. Nous avons donc entrepris de réaliser des cellules solaires pérovskite au laboratoire. Pour cela, nous sommes partis d'un substrat commercial composé d'une lame de verre et d'une couche de 100 nm d'ITO avec un motif. La suite des étapes a été réalisée au laboratoire pour avoir un contrôle de l'enchaînement technologique, et se compose d'un dépôt par ALD de  $\text{TiO}_2$ , puis d'une étape de dépôt et impression de la pérovskite. Suivent le dépôt de spiro-OMeTAD, servant d'HTL et le dépôt d'une couche d'or pour constituer les contacts. Une fois les cellules fabriquées, leurs performances sont mesurées à l'aide d'un simulateur solaire. Les mesures de caractéristiques  $I(V)$  des cellules solaires pérovskite sont particulièrement délicates. En effet, les résultats obtenus vont varier en fonction des paramètres de la mesure (vitesse, sens de balayage). L'éclairement de la cellule pendant 5 sec avant la mesure permet ainsi de polariser la cellule, ce qui améliore ses performances. On peut aussi noter qu'une vitesse de balayage élevée va augmenter le rendement. Cependant, le rendement obtenu ne représentera pas les performances de la cellule en conditions réelles. Nous avons donc mis en place un protocole pour obtenir des mesures reproductibles et conformes aux recommandations de la littérature. Sans encapsulation totale de la cellule, il est d'ailleurs conseillé d'effectuer les mesures sous boîte à gants pour éviter les dégradations des couches de spiro-OMeTAD et pérovskite, qui sont sensibles à l'air et l'humidité (ce qui n'a pas pu être réalisé dans notre cas).

Trois types de cellules ont été réalisées et étudiées : des cellules avec un simple dépôt de pérovskite (cellules sans impression), des cellules dont la pérovskite a subi une simple compression (cellules avec compression), et des cellules qui comportent un cristal photonique de pérovskite (cellules structurées).

Avec des rendements inférieurs à 0,4 %, on se rend compte que notre dépôt sans impression (compression ou nanoimpression) de pérovskite n'est pas optimisé pour les cellules solaires. En effet, le recuit simple de la pérovskite synthétisée au laboratoire n'a pas été étudié en détail, la couche est donc rugueuse, et les grains de la pérovskite sont petits. Les recombinaisons dans la pérovskite et à son interface avec le spiro-OMeTAD sont donc très nombreuses, ce qui ne permet pas une collecte des porteurs suffisante. De plus, l'épaisseur de pérovskite étant proche du micromètre, la récupération des porteurs est limitée par la longueur de diffusion de ces derniers.

En revanche, lorsqu'une étape de compression est ajoutée après le dépôt de pérovskite, la taille des grains augmente, et la surface de la couche de pérovskite devient lisse. Pour le premier cas, les recombinaisons dans la pérovskite diminuent en comparaison avec une cellule sans impression. Dans ce second cas, l'amélioration de la rugosité permet une amélioration du dépôt de spiro-OMeTAD, constituant ainsi une interface qui contient beaucoup moins de défaut, ce qui améliore la résistance série et réduit les recombinaisons. De plus, l'étape de compression réduit l'épaisseur de la pérovskite jusqu'à 300 nm. Ceci peut permettre d'augmenter la collecte des porteurs de faible longueur de diffusion. Les mesures de caractéristiques  $I(V)$  montrent d'ailleurs un  $J_{SC}$  de plus de  $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un  $V_{OC}$  de 0,93 V. Ces données sont au niveau de l'état de l'art des cellules pérovskite de 2014 [203]. Il serait possible d'augmenter cette densité de courant en

choisissant de modifier la composition de notre pérovskite pour obtenir des grains encore plus gros, en rajoutant du chlore par exemple, ou dans le but d'obtenir une longueur de diffusion des porteurs plus élevée. Mais avec le risque que cette pérovskite ne soit plus compatible avec l'impression développée durant cette thèse. Le problème principal de nos cellules, qui ne dépassent pas 5,8 % de rendement, reste une forte résistance série dans ces dernières. Il reste encore une interrogation sur l'origine de cette forte résistance. Trois hypothèses nous viennent à l'esprit : problème de spiro-OMeTAD (mauvais dopage ou épaisseur trop importante), ou problème de qualité du TiO<sub>2</sub> déposé par ALD. Dans tous les cas, seuls des tests complémentaires de Transmission Line Method, et de mesure de résistance des différentes couches pourraient permettre de déterminer les paramètres limitant les performances de nos cellules et ainsi nous permettre de les optimiser.

Pour finir, des simulations ont montré que la structuration de la pérovskite en cristal photonique permet un gain d'absorption, qui se traduit par une hausse de 4,9 % de la densité de courant quand ce concept est intégré à une cellule solaire. L'optimisation du procédé de nanoimpression a pu permettre l'intégration de cette couche dans des cellules photovoltaïques, et trois moyens de caractérisations différents ont montré la viabilité du projet. La caractérisation par photoluminescence a permis de voir qu'une augmentation de l'émission, et donc indirectement de l'absorption, avait bien lieu dans la couche de pérovskite malgré le dépôt du spiro-OMeTAD et de l'or. Puis l'observation en coupe au FIB de la cellule a confirmé un dépôt homogène du spiro-OMeTAD sur la pérovskite structurée, ainsi que la bonne structuration de la pérovskite. Finalement, la mesure du rendement a confirmé que ce procédé de fabrication était fonctionnel, avec un rendement de 2,56 %. Il reste cependant, comme pour les cellules avec compression, à étudier les résistances des couches et interfaces pour expliquer la forte résistance série de nos cellules. Des tests supplémentaires tels que la réponse spectrale pourront aussi être menés pour une meilleure compréhension du fonctionnement de ces dispositifs.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de réaliser des cristaux photoniques dans des cellules solaires pérovskite. L'intégration d'un cristal photonique directement dans la pérovskite reste le meilleur moyen d'obtenir un gain d'absorption des photons, en évitant les différents problèmes causés par l'ajout d'une couche supplémentaire dans la cellule. Pour la réalisation du cristal photonique, l'utilisation de la nanoimpression thermique permet d'avoir un procédé simple et rapide applicable à une large gamme de moules, avec des motifs de taille et de dimension différents.

Nous avons développé le dépôt de pérovskite par *spin coating* sur une structure planaire. En partant d'une pérovskite commerciale, nous avons vu qu'une optimisation est nécessaire afin d'obtenir une couche homogène et continue de pérovskite. En effet, lors d'un dépôt à l'air libre suivi d'un recuit, la pérovskite cristallise sous forme d'agrégats. C'est en améliorant la mouillabilité du substrat grâce à 10 min d'UV-ozone avant le dépôt que la pérovskite recouvre l'ensemble du substrat. Des résultats similaires sont obtenus en procédant à l'ingénierie de solvant, qui consiste en l'ajout d'un solvant (dans notre cas le toluène) durant le dépôt. Ce solvant accélère la cristallisation de la pérovskite et permet un meilleur recouvrement du substrat. Cependant, ces deux techniques ne permettent pas un recouvrement total de la pérovskite, et de nombreux pores sont visibles sur la couche. Finalement, nous avons réussi à obtenir un taux de recouvrement de la couche de pérovskite de 100 % lorsque le dépôt est effectué en boîte à gants. La sensibilité de la pérovskite à l'oxygène et à l'humidité est un frein pour un dépôt conforme à l'air libre, la pérovskite se dégradant pendant le dépôt et le recuit. L'utilisation d'une pérovskite commerciale a permis l'optimisation du procédé de dépôt sans se soucier de la reproductibilité de la solution. En revanche, en vue d'une utilisation pour la nanoimpression de pérovskite, nous avons élaboré notre propre pérovskite au laboratoire, permettant un meilleur contrôle sur les quantités des différents précurseurs et solvant. L'analyse des couches de la pérovskite commerciale, ainsi que celles de la pérovskite élaborée au laboratoire, a montré les différences importantes de cristallinité obtenues en fonction des précurseurs utilisés. En effet, les grains de la pérovskite commerciale avaient une taille moyenne de 1,6  $\mu\text{m}$ , tandis que ceux de la pérovskite élaborée au laboratoire avaient une taille comprise entre 300 et 700 nm.

Cette différence de cristallinité a eu un rôle dans le développement de la nanoimpression. En effet, pour la pérovskite commerciale, l'obtention d'une couche homogène sans pore n'était pas possible sans une croissance et une cristallisation complète des cristaux. La nanoimpression était alors difficile avec cette pérovskite. En élaborant une pérovskite sans chlore, nous avons pu améliorer l'étape de nanoimpression. Pour le développement de ce procédé, nous sommes partis d'une étape de compression, qui est l'équivalent de la nanoimpression mais avec un moule plat. La compression permet de diminuer la rugosité RMS de la pérovskite de 70 nm à 6,5 nm. Dans le cas de la réalisation de cellules solaires pérovskite, ce procédé peut être un bon moyen d'améliorer la qualité de l'interface entre le spiro-OMeTAD et la pérovskite, et ainsi limiter les recombinaisons. Nous avons pu ensuite mettre au point un procédé de nanoimpression sur la pérovskite, avec des moules plats, ainsi que des moules 1D et 2D avec des motifs de taille et de dimension différents. Ce procédé permet de plus d'augmenter la taille des grains de la pérovskite ainsi

que d'améliorer la cristallinité de la couche. Des tests sont en cours pour optimiser l'impression sur des pérovskites de compositions différentes dans le cadre d'application tels que les DEL ou les lasers.

Nous avons finalement réalisé des cellules solaires pérovskite de trois types : des cellules sans impression, la pérovskite ne subissant qu'un recuit simple de 2h ; des cellules avec compression, où une étape de compression plan est ajoutée après le dépôt de pérovskite ; et des cellules structurées, où l'étape de nanoimpression permet de réaliser un cristal photonique dans la pérovskite. Les cellules sans pressage ne permettent pas d'obtenir des rendements de conversion corrects. La couche de pérovskite est très rugueuse et les cristaux sont de petites tailles, augmentant la probabilité de recombinaison des porteurs. De plus, l'épaisseur de la couche est proche du micromètre, limitant la récupération des porteurs. L'étape de compression permet d'améliorer ces problèmes, conduisant à des rendements de 5,8 % pour notre meilleure cellule. Lorsque nous analysons ses caractéristiques  $I(V)$ , on se rend compte que la densité de courant ( $17 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) et que le  $V_{oc}$  (0,93 V) sont au niveau de l'état de l'art des cellules pérovskite de 2014. Cependant, le rendement de conversion de nos cellules est limité par leurs résistances série, qui reste beaucoup trop élevée pour obtenir des rendements supérieurs à 10 %.

Finalement, l'objectif de cette thèse a été atteint en obtenant un rendement de 2,56 % sur une cellule structurée. Ce rendement a montré qu'une cellule structurée était donc réalisable et fonctionnelle. Une observation au FIB a montré que la pérovskite était bien structurée, et une mesure de photoluminescence a confirmé que des modes photoniques étaient présents dans la cellule. Cependant, notre cellule structurée a une faible densité de courant ( $5,83 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) comparée à une cellule avec compression. Il se pourrait que la morphologie plus complexe de l'interface spiro-OMeTAD / pérovskite nécessite une optimisation technologique supplémentaire. Il serait nécessaire de procéder à une analyse plus complète (mesures de résistances des couches et interfaces, mesures de durée de vie dans la pérovskite) de nos cellules afin de comprendre leurs limitations et de les améliorer.

Pour finir, des simulations ont montré qu'une hausse de l'absorption dans la pérovskite grâce à un cristal photonique amenait à une augmentation de 4,9 % du  $J_{sc}$ . Pour observer ça expérimentalement, il faudrait optimiser les cellules et réaliser la nanoimpression à l'aide de moule correspondant aux paramètres optimaux du cristal photonique. Des mesures ellipsométriques pourraient également être menées dans le but d'obtenir l'indice de réfraction exact de notre pérovskite, et ainsi améliorer la précision des simulations. Les simulations pourraient aussi s'étendre sur la géométrie du cristal photonique dans le but d'améliorer le  $J_{sc}$  mais également le  $V_{oc}$ . Finalement, l'optimisation des cellules et des simulations pourrait amener à la réalisation de cellules tandems optimisées dans la répartition de l'absorption et donc du courant.

# Bibliographie

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, no. 24, pp. 737–740, 1991.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (11)," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2008-02, no. 1, p. 27, 2006.
- [3] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, Jul. 2014.
- [4] M. Cyrot *et al.*, "Properties of a new perovskite oxide Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 85, no. 2, pp. 321–325, Apr. 1990.
- [5] G. E. Eperon *et al.*, "Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 39, pp. 19688–19695, 2015.
- [6] J.-W. Lee, D.-J. Seol, A.-N. Cho, and N.-G. Park, "High-Efficiency Perovskite Solar Cells Based on the Black Polymorph of HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 29, pp. 4991–4998, Aug. 2014.
- [7] L. K. Ono, E. J. Juarez-Perez, and Y. Qi, "Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 36, pp. 30197–30246, Sep. 2017.
- [8] Belchi Raphaëlle, "Architectures à base de nanostructures de carbone et TiO pour le photovoltaïque," Université Paris-Saclay, 2019.
- [9] B. Parida, S. Yoon, S. M. Jeong, J. S. Cho, J.-K. Kim, and D.-W. Kang, "Recent progress on cesium lead/tin halide-based inorganic perovskites for stable and efficient solar cells: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 204, p. 110212, Jan. 2020.
- [10] Q. Wali, F. J. Iftikhar, M. E. Khan, A. Ullah, Y. Iqbal, and R. Jose, "Advances in stability of perovskite solar cells," *Org. Electron.*, vol. 78, p. 105590, Mar. 2020.
- [11] J. A. Sichert *et al.*, "Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 6521–6527, Oct. 2015.
- [12] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, T. Umebayashi, K. Asai, and K. Ema, "Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 4, p. 045312, Jan. 2005.
- [13] K. Wei *et al.*, "Ultrafast Carrier Transfer Promoted by Interlayer Coulomb Coupling in 2D/3D Perovskite Heterostructures," *Laser Photon. Rev.*, vol. 12, no. 10, p. 1800128, Oct. 2018.
- [14] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang, "Preparation and Characterization of Layered Lead Halide Compounds," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 6, pp. 2328–2330, Mar. 1991.
- [15] C. Liang *et al.*, "Ruddlesden-Popper Perovskite for Stable Solar Cells," *Energy Environ. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 221–231, Dec. 2018.
- [16] Z. Wang, Q. Lin, F. P. Chmiel, N. Sakai, L. M. Herz, and H. J. Snaith, "Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 9, p. 17135, Sep. 2017.
- [17] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926.



- [18] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo, "Formability of  $ABX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) halide perovskites," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 6, pp. 702–707, Dec. 2008.
- [19] T. Baikie *et al.*, "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(CH_3NH_3)PbI_3$  for solid-state sensitised solar cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, p. 5628, 2013.
- [20] M. Bouchard *et al.*, "Direct Evidence of Chlorine-Induced Preferential Crystalline Orientation in Methylammonium Lead Iodide Perovskites Grown on  $TiO_2$ ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 14, pp. 7596–7602, Apr. 2017.
- [21] R. Ciesielski *et al.*, "Grain Boundaries Act as Solid Walls for Charge Carrier Diffusion in Large Crystal MAPI Thin Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 9, pp. 7974–7981, Mar. 2018.
- [22] Q. Chen *et al.*, "Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications," *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355–396, Jun. 2015.
- [23] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. Il Seok, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1764–1769, Apr. 2013.
- [24] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 21, pp. 3250–3258, Jun. 2014.
- [25] V. Sarritzu *et al.*, "Direct or Indirect Bandgap in Hybrid Lead Halide Perovskites?," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 10, p. 1701254, May 2018.
- [26] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, "Unusual defect physics in  $CH_3NH_3PbI_3$  perovskite solar cell absorber," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, p. 063903, Feb. 2014.
- [27] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4088, 2011.
- [28] X. Ziang *et al.*, "Refractive index and extinction coefficient of  $CH_3NH_3PbI_3$  studied by spectroscopic ellipsometry," *Opt. Mater. Express*, vol. 5, no. 1, p. 29, Jan. 2015.
- [29] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, "Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, p. 982, 2014.
- [30] P. Edelman, W. Henley, and J. Lagowski, "Photoluminescence and minority carrier diffusion length imaging in silicon and GaAs," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 1A, pp. A22–A26, Jan. 1992.
- [31] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber," *Science (80-. )*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, Oct. 2013.
- [32] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, "High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 1584–1589, Mar. 2014.
- [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, Apr. 2014.
- [34] C. Motta, F. El-Mellouhi, and S. Sanvito, "Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 12746, Oct. 2015.
- [35] A. Mirloup, "Ingénierie moléculaire de nouveaux composants photoactifs pour le photovoltaïque organique," Université de Strasbourg, 2015.
- [36] H. Diab, "Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque," Université

- Paris-Saclay, 2017.
- [37] G. Giorgi, J.-I. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, "Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 24, pp. 4213–4216, Dec. 2013.
- [38] 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, Jul. 2015.
- [39] S. S. Li and W. R. Thurber, "The dopant density and temperature dependence of electron mobility and resistivity in n-type silicon," *Solid. State. Electron.*, vol. 20, no. 7, pp. 609–616, Jul. 1977.
- [40] J. F. Lin, S. S. Li, L. C. Linares, and K. W. Teng, "Theoretical analysis of hall factor and hall mobility in p-type silicon," *Solid. State. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 827–833, Sep. 1981.
- [41] S. Brittan, G. W. P. Adhyaksa, and E. C. Garnett, "The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications," *MRS Commun.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–26, Mar. 2015.
- [42] J. Song *et al.*, "Ultralarge All-Inorganic Perovskite Bulk Single Crystal for High-Performance Visible-Infrared Dual-Modal Photodetectors," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 5, no. 12, p. 1700157, Jun. 2017.
- [43] E. Alarousu *et al.*, "Ultralong Radiative States in Hybrid Perovskite Crystals: Compositions for Submillimeter Diffusion Lengths," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 18, pp. 4386–4390, Sep. 2017.
- [44] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 985–1009, Jan. 1983.
- [45] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, "Optical characterization of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  alloy thin films by spectroscopic ellipsometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 2, pp. 879–888, Jul. 2003.
- [46] M. Nishitani, T. Negami, N. Kohara, and T. Wada, "Analysis of transient photocurrents in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 7, pp. 3572–3575, Oct. 1997.
- [47] W. F. Mohammed, O. Daoud, and M. Al-Tikriti, "Power Conversion Enhancement of CdS/CdTe Solar Cell Interconnected with Tunnel Diode," *Circuits Syst.*, vol. 03, no. 03, pp. 230–237, 2012.
- [48] S. Adachi and T. Kimura, "Optical Constants of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x$  Te Ternary Alloys: Experiment and Modeling," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. Part 1, No. 8, pp. 3496–3501, Aug. 1993.
- [49] A. Lastras-Martínez, P. M. Raccach, and R. Triboulet, "Minority carrier diffusion length measurements in CdTe by a photocurrent technique," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, no. 6, pp. 469–471, Mar. 1980.
- [50] A. A. M. H. M. Darghouth, "Photochemical Modeling of the Formation of Conduction Electrons at a Heterojunction in an Organic Solar Cell," Université Grenoble Alpes, 2017.
- [51] W. Tress, "Organic Solar Cells," in *Springer Series in Materials Science*, vol. 208, 2014, pp. 67–214.
- [52] D. Wang *et al.*, "Reproducible One-Step Fabrication of Compact  $\text{MAPb}_{3-x}\text{Cl}_x$  Thin Films Derived from Mixed-Lead-Halide Precursors," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 24, pp. 7145–7150, Dec. 2014.
- [53] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, "Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 897–903, Sep. 2014.
- [54] J.-H. Im, H.-S. Kim, and N.-G. Park, "Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," *APL Mater.*, vol. 2, no. 8, p. 081510, Aug. 2014.
- [55] T. Zhang, M. Yang, Y. Zhao, and K. Zhu, "Controllable Sequential Deposition of Planar  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Films via Adjustable Volume Expansion," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3959–3963, Jun.

- 2015.
- [56] Z. Song, S. C. Waththage, A. B. Phillips, and M. J. Heben, "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, p. 022001, Apr. 2016.
- [57] W. Nie *et al.*, "High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains," *Science (80-. )*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–525, Jan. 2015.
- [58] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, Sep. 2013.
- [59] 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, Jan. 2014.
- [60] C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang, and H.-W. Lin, "Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 38, pp. 6647–6652, Oct. 2014.
- [61] L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang, and Y. Qi, "Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 18, pp. 6693–6713, 2016.
- [62] O. Malinkiewicz *et al.*, "Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 2, pp. 128–132, Feb. 2014.
- [63] B.-S. Kim, T.-M. Kim, M.-S. Choi, H.-S. Shim, and J.-J. Kim, "Fully vacuum-processed perovskite solar cells with high open circuit voltage using MoO<sub>3</sub>/NPB as hole extraction layers," *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 102–106, Feb. 2015.
- [64] M. R. Leyden, L. K. Ono, S. R. Raga, Y. Kato, S. Wang, and Y. Qi, "High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 44, pp. 18742–18745, 2014.
- [65] D. J. Lewis and P. O'Brien, "Ambient pressure aerosol-assisted chemical vapour deposition of (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbBr<sub>3</sub>, an inorganic-organic perovskite important in photovoltaics," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 48, pp. 6319–6321, 2014.
- [66] M. S. Jamal *et al.*, "Fabrication techniques and morphological analysis of perovskite absorber layer for high-efficiency perovskite solar cell: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, no. August, pp. 469–488, Dec. 2018.
- [67] B. R. Sutherland *et al.*, "Perovskite Thin Films via Atomic Layer Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–58, Jan. 2015.
- [68] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, and F.-C. Chen, "Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3520–3523, Nov. 2007.
- [69] Q. Cao *et al.*, "Fast and Controllable Crystallization of Perovskite Films by Microwave Irradiation Process," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 7854–7861, Mar. 2016.
- [70] R. Champory, "Cellules solaires silicium ultra-minces nanostructurées : conception électro- optique et développement technologique," Ecole Centrale de Lyon, 2016.
- [71] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [72] M. H. Shubbak, "Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 115, no. June 2018, p. 109383, Nov. 2019.
- [73] S. Philipps, "Photovoltaics Report - Fraunhofer ISE," 2019. [Online]. Available: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html>. [Accessed:

- 29-Apr-2020].
- [74] E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, and D. Cahen, "Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3461, May 2014.
- [75] J. Bouclé and J. Ackermann, "Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 3, pp. 355–373, Mar. 2012.
- [76] J. H. Heo, H. J. Han, D. Kim, T. K. Ahn, and S. H. Im, "Hysteresis-less inverted  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar perovskite hybrid solar cells with 18.1% power conversion efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1602–1608, 2015.
- [77] M. S. G. Hamed and G. T. Mola, "Mixed Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8436, pp. 1–28, Feb. 2019.
- [78] J. Bouclé and N. Herlin-Boime, "The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells," *Synth. Met.*, vol. 222, no. 2015, pp. 3–16, Dec. 2016.
- [79] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051, May 2009.
- [80] M. I. H. Ansari, A. Qurashi, and M. K. Nazeeruddin, "Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 35, pp. 1–24, Jun. 2018.
- [81] Z. Shi and A. Jayatissa, "Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 729, May 2018.
- [82] M. M. Lee, J. Teucher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites," *Science (80-. )*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, Nov. 2012.
- [83] M. Kim *et al.*, "Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2179–2192, Sep. 2019.
- [84] J. Cui *et al.*, "Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, p. 036004, Jun. 2015.
- [85] M. Soldera and K. Taretto, "Combining Thickness Reduction and Light Trapping for Potential Efficiency Improvements in Perovskite Solar Cells," *Phys. status solidi*, vol. 215, no. 6, p. 1700906, Mar. 2018.
- [86] G. Yang, H. Zhang, G. Li, and G. Fang, "Stabilizer-assisted growth of formamidinium-based perovskites for highly efficient and stable planar solar cells with over 22% efficiency," *Nano Energy*, vol. 63, no. May, p. 103835, Sep. 2019.
- [87] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 17-Jan-2020].
- [88] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "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, Aug. 2013.
- [89] T. J. Jacobsson, L. J. Schwan, M. Ottosson, A. Hagfeldt, and T. Edvinsson, "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, Nov. 2015.
- [90] C. Quarti *et al.*, "Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the

- tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 155–163, 2016.
- [91] T. J. Jacobsson, W. Tress, J.-P. Correa-Baena, T. Edvinsson, and A. Hagfeldt, "Room Temperature as a Goldilocks Environment for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 21, pp. 11382–11393, Jun. 2016.
- [92] K. Domanski *et al.*, "Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 604–613, 2017.
- [93] K. A. Bush *et al.*, "Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 20, pp. 3937–3943, May 2016.
- [94] K. A. Bush *et al.*, "23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 4, p. 17009, Apr. 2017.
- [95] E. J. Juarez-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash, and Y. Qi, "Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 20, pp. 9604–9612, 2018.
- [96] F. Bella *et al.*, "Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers," *Science (80-. )*, vol. 354, no. 6309, pp. 203–206, Oct. 2016.
- [97] H. Zhou *et al.*, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells," *Science (80-. )*, vol. 345, no. 6196, pp. 542–546, Aug. 2014.
- [98] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized  $\text{TiO}_2$  with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 2885, Dec. 2013.
- [99] F. Wan *et al.*, "Accelerated electron extraction and improved UV stability of  $\text{TiO}_2$  based perovskite solar cells by  $\text{SnO}_2$  based surface passivation," *Org. Electron.*, vol. 59, no. April, pp. 184–189, Aug. 2018.
- [100] X. Liu *et al.*, "Exploring Inorganic Binary Alkaline Halide to Passivate Defects in Low-Temperature-Processed Planar-Structure Hybrid Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 20, p. 1800138, Jul. 2018.
- [101] J. Peng *et al.*, "A Universal Double-Side Passivation for High Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells: Role of Carbonyl Groups in Poly(methyl methacrylate)," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 30, p. 1801208, Oct. 2018.
- [102] J. Zhang *et al.*, "Chemical Dopant Engineering in Hole Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells: Insight into the Interfacial Recombination," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 10452–10462, Oct. 2018.
- [103] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, and B. Liu, "Mesoscopic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  Heterojunction Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 42, pp. 17396–17399, 2012.
- [104] W. Wu *et al.*, "Molecular doping enabled scalable blading of efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1625, pp. 1–8, 2018.
- [105] W. Ke *et al.*, "Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 6700, pp. 1–7, 2015.
- [106] M. Saliba *et al.*, "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance," *Science (80-. )*, vol. 354, no. 6309, pp. 206–209, Oct. 2016.
- [107] Z. Li *et al.*, "Extrinsic ion migration in perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1234–1242, 2017.

- [108] K. Aitola *et al.*, “High Temperature-Stable Perovskite Solar Cell Based on Low-Cost Carbon Nanotube Hole Contact,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 17, p. 1606398, May 2017.
- [109] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (Version 53),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 27, no. 1, pp. 3–12, Jan. 2019.
- [110] P. K. Nayak, S. Mahesh, H. J. Snaith, and D. Cahen, “Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 269–285, Apr. 2019.
- [111] N. Mundhaas *et al.*, “Series Resistance Measurements of Perovskite Solar Cells Using  $J_{sc} - V_{oc}$  Measurements,” *Sol. RRL*, vol. 3, no. 4, p. 1800378, Apr. 2019.
- [112] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, and D. Neher, “Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 52, p. 1902762, Dec. 2019.
- [113] R. B. Dunbar *et al.*, “How reliable are efficiency measurements of perovskite solar cells? The first inter-comparison, between two accredited and eight non-accredited laboratories,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 43, pp. 22542–22558, 2017.
- [114] Y. Wang *et al.*, “Reliable Measurement of Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 47, p. 1803231, Nov. 2019.
- [115] W. Li, H. Dong, G. Dong, and L. Wang, “Hysteresis mechanism in perovskite photovoltaic devices and its potential application for multi-bit memory devices,” *Org. Electron.*, vol. 26, pp. 208–212, Nov. 2015.
- [116] S. van Reenen, M. Kemerink, and H. J. Snaith, “Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 19, pp. 3808–3814, Oct. 2015.
- [117] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, B. C. O’Regan, A. Walsh, and M. S. Islam, “Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7497, Nov. 2015.
- [118] Y. Zhang *et al.*, “Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic–inorganic perovskite solar cells,” *Mater. Horizons*, vol. 2, no. 3, pp. 315–322, 2015.
- [119] J. P. Correa Baena *et al.*, “Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2928–2934, 2015.
- [120] J. A. Christians, J. S. Manser, and P. V. Kamat, “Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 852–857, Mar. 2015.
- [121] M. Saliba *et al.*, “How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4193–4201, Jul. 2018.
- [122] E. L. Unger *et al.*, “Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3690–3698, 2014.
- [123] C. Tao *et al.*, “17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2365–2370, 2015.
- [124] H. Zhang, X. Qiao, Y. Shen, and M. Wang, “Effect of temperature on the efficiency of organometallic perovskite solar cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 6, pp. 729–735, Nov. 2015.
- [125] H. Meng, L. Xiong, J. Zhang, Y. He, B. Zhang, and C. Cai, “Accurate Measurement of New Type Non-silicon Solar Cells’ Photoelectric Conversion Efficiency,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 972, no. 1, p. 012017, Feb. 2018.
- [126] M. H. Futscher and B. Ehrler, “Efficiency Limit of Perovskite/Si Tandem Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 863–868, Oct. 2016.
- [127] “Tandem Cells | PVEducation.” [Online]. Available:

- <https://www.pveducation.org/pvcdrom/tandem-cells>. [Accessed: 20-Jan-2020].
- [128] N. N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y.-B. Cheng, and U. Bach, "Perovskite Tandem Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 18, p. 1602761, Sep. 2017.
- [129] L. L. Yan, C. Han, B. Shi, Y. Zhao, and X. D. Zhang, "A review on the crystalline silicon bottom cell for monolithic perovskite/silicon tandem solar cells," *Mater. Today Nano*, vol. 7, p. 100045, Aug. 2019.
- [130] Y. Wu *et al.*, "Monolithic perovskite/silicon-homojunction tandem solar cell with over 22% efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 2472–2479, 2017.
- [131] J. Zheng *et al.*, "21.8% Efficient Monolithic Perovskite/Homo-Junction-Silicon Tandem Solar Cell on 16 cm<sup>2</sup>," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 2299–2300, Sep. 2018.
- [132] M. Jošt *et al.*, "Efficient Light Management by Textured Nanoimprinted Layers for Perovskite Solar Cells," *ACS Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 1232–1239, May 2017.
- [133] M. Jošt *et al.*, "Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 12, pp. 3511–3523, 2018.
- [134] "Perovskite world record | Oxford PV." [Online]. Available: <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-perovskite-solar-cell-achieves-28-efficiency>. [Accessed: 17-Jan-2020].
- [135] F. Flory, L. Escoubas, J.-J. Simon, P. Torchio, J. Le Rouzo, and W. Vervisch, "Nanophotonics for Photovoltaics," in *Encyclopedia of Optical and Photonic Engineering, Second Edition*, CRC Press, 2012, pp. 1–12.
- [136] P. Bermel, C. Luo, L. Zeng, L. C. Kimerling, and J. D. Joannopoulos, "Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals," *Opt. Express*, vol. 15, no. 25, p. 16986, 2007.
- [137] D. Duché *et al.*, "Photonic crystals for improving light absorption in organic solar cells," in *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices*, 2012, vol. 8256.
- [138] G. Gomard, R. Peretti, E. Drouard, X. Meng, and C. Seassal, "Photonic crystals and optical mode engineering for thin film photovoltaics," *Opt. Express*, vol. 21, no. S3, p. A515, May 2013.
- [139] X. Meng *et al.*, "Design, fabrication and optical characterization of photonic crystal assisted thin film monocrystalline-silicon solar cells," *Opt. Express*, vol. 20, no. S4, p. A465, Jul. 2012.
- [140] M. S. Branham *et al.*, "15.7% Efficient 10- $\mu$ m-Thick Crystalline Silicon Solar Cells Using Periodic Nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 2182–2188, Apr. 2015.
- [141] H.-L. Chen *et al.*, "A 19.9%-efficient ultrathin solar cell based on a 205-nm-thick GaAs absorber and a silver nanostructured back mirror," *Nat. Energy*, vol. 4, no. 9, pp. 761–767, Sep. 2019.
- [142] S. Robinson and R. Nakkeer, "Photonic Crystal Ring Resonator Based Optical Filters," in *Advances in Photonic Crystals*, InTech, 2013.
- [143] H. Ding, L. Lalouat, B. Gonzalez-Acevedo, R. Orobtcouk, C. Seassal, and E. Drouard, "Design rules for net absorption enhancement in pseudo-disordered photonic crystal for thin film solar cells," *Opt. Express*, vol. 24, no. 6, p. A650, Mar. 2016.
- [144] G. Gomard *et al.*, "Blue light absorption enhancement based on vertically channelling modes in nano-holes arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, p. 051119, Feb. 2014.
- [145] Y. M. Song, S. J. Jang, J. S. Yu, and Y. T. Lee, "Bioinspired Parabola Subwavelength Structures for Improved Broadband Antireflection," *Small*, vol. 6, no. 9, pp. 984–987, May 2010.
- [146] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science (80-. )*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, Apr. 1996.

- [147] T. C. Bailey, S. C. Johnson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, C. G. Willson, and D. J. Resnick, "Step and Flash Imprint Lithography: An Efficient Nanoscale Printing Technology.," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 481–486, 2002.
- [148] J. Feng, "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BX}_3$  (B = Sn, Pb; X = Br, I) perovskites for solar cell absorbers," *APL Mater.*, vol. 2, no. 8, p. 081801, Aug. 2014.
- [149] H. Wang *et al.*, "Nanoimprinted Perovskite Nanograting Photodetector with Improved Efficiency," *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, pp. 10921–10928, Dec. 2016.
- [150] N. Pourdavoud *et al.*, "Photonic Nanostructures Patterned by Thermal Nanoimprint Directly into Organo-Metal Halide Perovskites," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 12, p. 1605003, Mar. 2017.
- [151] H. Wang *et al.*, "Nanoimprinted perovskite metasurface for enhanced photoluminescence," *Opt. Express*, vol. 25, no. 24, p. A1162, Nov. 2017.
- [152] A. Mayer *et al.*, "Thermal nanoimprint to improve the morphology of  $\text{MAPbX}_3$  (MA = methylammonium, X = I or Br)," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 6, p. 06G803, Nov. 2017.
- [153] S. Brittman, S. Z. Oener, K. Guo, H. Āboliņš, A. F. Koenderink, and E. C. Garnett, "Controlling crystallization to imprint nanophotonic structures into halide perovskites using soft lithography," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 32, pp. 8301–8307, 2017.
- [154] C. Zou and L. Y. Lin, "Grating-patterned Perovskite Light Emitting Diodes for Enhanced Performance," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 2019, vol. 1, p. JTu2A.113.
- [155] Y. Wang *et al.*, "Diffraction-Grated Perovskite Induced Highly Efficient Solar Cells through Nanophotonic Light Trapping," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 12, p. 1702960, Apr. 2018.
- [156] R. Schmager, I. M. Hossain, F. Schackmar, B. S. Richards, G. Gomard, and U. W. Paetzold, "Light coupling to quasi-guided modes in nanoimprinted perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, no. May, p. 110080, Oct. 2019.
- [157] N. H. M. Dang *et al.*, "Tailoring Dispersion of Room-Temperature Exciton-Polaritons with Perovskite-Based Subwavelength Metasurfaces," *Nano Lett.*, vol. 20, no. 3, pp. 2113–2119, Mar. 2020.
- [158] W. Niu, L. A. Ibbotson, D. Leipold, E. Runge, G. V. Prakash, and J. J. Baumberg, "Image excitons and plasmon-exciton strong coupling in two-dimensional perovskite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 16, p. 161303, Apr. 2015.
- [159] M. Saliba *et al.*, "Structured Organic-Inorganic Perovskite toward a Distributed Feedback Laser," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 923–929, Feb. 2016.
- [160] Z. . Cheng, Z. Wang, R. . Xing, Y. . Han, and J. Lin, "Patterning and photoluminescent properties of perovskite-type organic/inorganic hybrid luminescent films by soft lithography," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 376, no. 3–4, pp. 481–486, Jul. 2003.
- [161] B. Jeong *et al.*, "Solvent-Assisted Gel Printing for Micropatterning Thin Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Films," *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 9026–9035, Sep. 2016.
- [162] J. Mao *et al.*, "Novel Direct Nanopatterning Approach to Fabricate Periodically Nanostructured Perovskite for Optoelectronic Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 10, p. 1606525, Mar. 2017.
- [163] N. Zhang *et al.*, "Highly Reproducible Organometallic Halide Perovskite Microdevices based on Top-Down Lithography," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 15, p. 1606205, Apr. 2017.
- [164] O. Bar-On, P. Brenner, U. Lemmer, and J. Scheuer, "Micro Lasers by Scalable Lithography of Metal-Halide Perovskites," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 12, p. 1800212, Dec. 2018.



- [165] J. Harwell, J. Burch, A. Fikouras, M. C. Gather, A. Di Falco, and I. D. W. Samuel, "Patterning Multicolor Hybrid Perovskite Films via Top-Down Lithography," *ACS Nano*, vol. 13, no. 4, pp. 3823–3829, Apr. 2019.
- [166] M. S. Alias *et al.*, "Focused-ion beam patterning of organolead trihalide perovskite for subwavelength grating nanophotonic applications," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 33, no. 5, p. 051207, Sep. 2015.
- [167] B. Gholipour *et al.*, "Organometallic Perovskite Metasurfaces," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 9, p. 1604268, Mar. 2017.
- [168] S. S. Chou *et al.*, "Laser Direct Write Synthesis of Lead Halide Perovskites," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 19, pp. 3736–3741, Oct. 2016.
- [169] J. Chen *et al.*, "Simple and Fast Patterning Process by Laser Direct Writing for Perovskite Quantum Dots," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 10, p. 1700132, Oct. 2017.
- [170] F. Palazon, Q. A. Akkerman, M. Prato, and L. Manna, "X-ray Lithography on Perovskite Nanocrystals Films: From Patterning with Anion-Exchange Reactions to Enhanced Stability in Air and Water," *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 1224–1230, Jan. 2016.
- [171] J. Wu *et al.*, "Pinhole-Free Hybrid Perovskite Film with Arbitrarily-Shaped Micro-Patterns for Functional Optoelectronic Devices," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 6, pp. 3563–3569, Jun. 2017.
- [172] S. Lamzarrah, "Cellules solaires à base de pérovskite," Lyon, 2015.
- [173] L. Monnami, "Développement et caractérisation de cellules photovoltaïques à base de pérovskites," Lyon, 2016.
- [174] "Perovskite Precursor Ink (for Air Processing) | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-air?variant=1200243985>. [Accessed: 13-May-2020].
- [175] K. Yan *et al.*, "Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4460–4468, Apr. 2015.
- [176] L. Huang, Z. Hu, J. Xu, K. Zhang, J. Zhang, and Y. Zhu, "Multi-step slow annealing perovskite films for high performance planar perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 377–382, Oct. 2015.
- [177] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, and H. J. Snaith, "Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 151–157, Jan. 2014.
- [178] F. Huang *et al.*, "Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 10–18, Nov. 2014.
- [179] G. Cotella *et al.*, "One-step deposition by slot-die coating of mixed lead halide perovskite for photovoltaic applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 159, pp. 362–369, Jan. 2017.
- [180] K. Kara *et al.*, "Solvent washing with toluene enhances efficiency and increases reproducibility in perovskite solar cells," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 32, pp. 26606–26611, 2016.
- [181] J. Schlipf, "The Morphology of Hybrid Perovskite Thin Films for Photovoltaic Application ~ Formation & Disintegration ~," Technische Universität München, 2018.
- [182] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, and J. C. Joud, "Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 181, no. 2–3, pp. 203–214, Jul. 2006.

- [183] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, and S. A. O'Neill, "Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 160, no. 3, pp. 185–194, Aug. 2003.
- [184] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surfaces," *Langmuir*, vol. 14, no. 20, pp. 5918–5920, Sep. 1998.
- [185] A. Mills and M. Crow, "A Study of Factors that Change the Wettability of Titania Films," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, no. Article ID 470670, pp. 1–6, 2008.
- [186] R. Sowell, R. Cuthrell, D. Mattox, and R. Bland, "Surface cleaning by ultraviolet radiation," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 474–475, 1974.
- [187] J. R. Vig, "UV/ozone cleaning of surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 3, no. 3, pp. 1027–1034, May 1985.
- [188] H. Lee, S. Rhee, J. Kim, C. Lee, and H. Kim, "Surface coverage enhancement of a mixed halide perovskite film by using an UV-ozone treatment," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 69, no. 3, pp. 406–411, Aug. 2016.
- [189] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, "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, Jul. 2015.
- [190] "Thermally Conductive Rubber Pads | Boyd Corporation." [Online]. Available: <https://www.boydcorp.com/thermal/conduction-cooling/rubber-pad-interface-materials.html#menu1>. [Accessed: 27-May-2020].
- [191] J. Liu, P. Kleimann, G. Laffite, C. Jamois, and R. Orobtcouk, "Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 5, p. 053107, Feb. 2015.
- [192] A. Itawi, K. Pantzas, I. Sagnes, G. Patriarche, and A. Talneau, "Void-free direct bonding of InP to Si: Advantages of low H-content and ozone activation," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, no. 2, p. 021201, Mar. 2014.
- [193] Y. Kanamori, E. Roy, and Y. Chen, "Fabrication of soft nanoimprint stamps and polymer subwavelength gratings by spin coating techniques," in *Nanophotonics, Nanostructure, and Nanometrology*, 2005, vol. 5635, no. February 2005, p. 144.
- [194] C. Steinberg *et al.*, "A scalable anti-sticking layer process via controlled evaporation," *Microelectron. Eng.*, vol. 123, pp. 4–8, Jul. 2014.
- [195] M. Papenheim, A. Mayer, S. Wang, C. Steinberg, and H.-C. Scheer, "Flat and highly flexible composite stamps for nanoimprint, their preparation and their limits," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 34, no. 6, p. 06K406, Nov. 2016.
- [196] Z. Li *et al.*, "Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers," *ACS Nano*, vol. 12, no. 11, pp. 10968–10976, Nov. 2018.
- [197] C. Gourgon, A. K. Ferchichi, D. Pietroy, T. Haatainen, and J. Tesseire, "Scatterometry analysis of sequentially imprinted patterns: Influence of thermal parameters," *Microelectron. Eng.*, vol. 98, pp. 270–274, Oct. 2012.
- [198] F. Capitani *et al.*, "High-pressure behavior of methylammonium lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) hybrid perovskite," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 18, p. 185901, May 2016.
- [199] "ITO Glass Substrates - Pixelated Cathode (6 Pixel) | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/pixelated-cathode-substrates?variant=1200244929>. [Accessed: 11-Feb-2020].

- [200] "ITO Glass Photovoltaic Substrates (8 Pixel) | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/pv-substrates?variant=1200245025>. [Accessed: 27-Apr-2020].
- [201] "Photovoltaic Substrate (8 Pixel) - Overview and Schematic | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/photovoltaic-substrate-8-pixel-overview-and-schematic>. [Accessed: 29-May-2020].
- [202] K. T. Cho *et al.*, "Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 621–627, 2017.
- [203] Y. Wu *et al.*, "Highly compact TiO<sub>2</sub> layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells," *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 5, p. 052301, May 2014.
- [204] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, "High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 13, pp. 2085–2087, Sep. 2001.
- [205] U. B. Cappel, T. Daeneke, and U. Bach, "Oxygen-Induced Doping of Spiro-MeOTAD in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Its Impact on Device Performance," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4925–4931, Sep. 2012.
- [206] A. Abate *et al.*, "Lithium salts as 'redox active' p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 7, p. 2572, 2013.
- [207] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, and M. D. McGehee, "Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)<sub>2</sub> in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 31, pp. 10996–11001, Aug. 2014.
- [208] "Deposition Masks - S211 Substrates | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/deposition-masks-8-pixel-design?variant=26022923649>. [Accessed: 20-Jun-2020].
- [209] "Push-Fit Test Board for Photovoltaic Substrates | Ossila." [Online]. Available: <https://www.ossila.com/products/pv-test-board-push-fit?variant=1200242401>. [Accessed: 12-Feb-2020].
- [210] H. J. Snaith, "How should you measure your excitonic solar cells?," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, p. 6513, 2012.
- [211] H. J. Snaith *et al.*, "Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1511–1515, May 2014.
- [212] L. Jiang *et al.*, "Fatigue stability of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> based perovskite solar cells in day/night cycling," *Nano Energy*, vol. 58, no. October 2018, pp. 687–694, Apr. 2019.
- [213] I. Mesquita, L. Andrade, and A. Mendes, "Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. July 2017, pp. 2471–2489, Feb. 2018.
- [214] S. Suckow, "2/3-Diode Fit," <https://nanohub.org/resources/14300>, 2014.
- [215] P. Liao, X. Zhao, G. Li, Y. Shen, and M. Wang, "A New Method for Fitting Current–Voltage Curves of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells," *Nano-Micro Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 5, Jan. 2018.
- [216] M. A. Green, "Accurate expressions for solar cell fill factors including series and shunt resistances," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 8, p. 081111, Feb. 2016.
- [217] R. Singh, S. Sandhu, and J.-J. Lee, "Elucidating the effect of shunt losses on the performance of mesoporous perovskite solar cells," *Sol. Energy*, vol. 193, no. September, pp. 956–961, Nov. 2019.

- 
- [218] H. Do Kim, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 917–922, Feb. 2016.
- [219] V. Liu and S. Fan, "S4 : A free electromagnetic solver for layered periodic structures," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 10, pp. 2233–2244, Oct. 2012.
- [220] C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, and H.-W. Lin, "Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9152–9159, 2015.
- [221] M.-D. Zhang *et al.*, "Structure-performance relationship on the asymmetric methoxy substituents of spiro-OMeTAD for perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 176, no. June 2017, pp. 318–323, Mar. 2018.

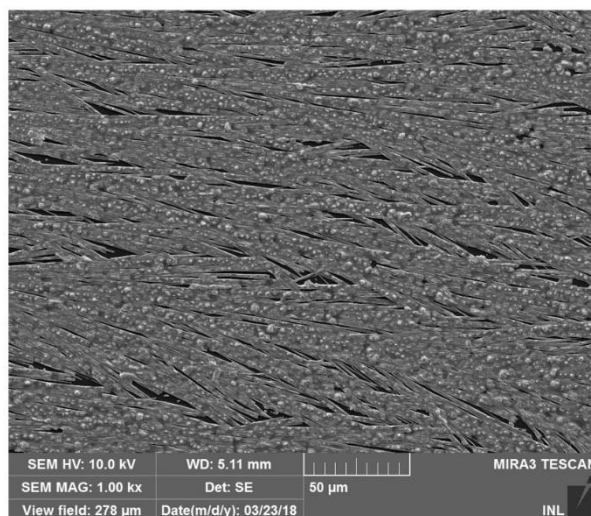
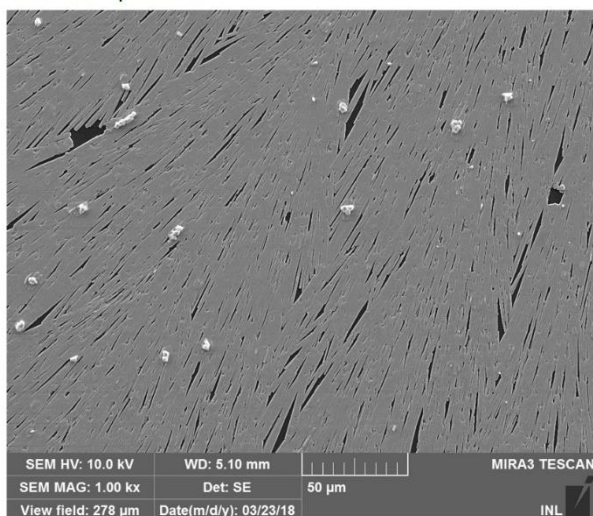


# Annexe

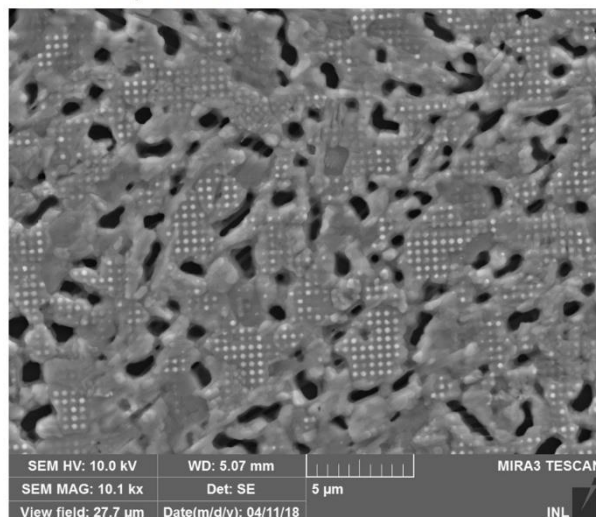
## 1. Nanoimpression pérovskite Ossila

Le but de cette annexe est de présenter les différents résultats et observations de nanoimpression sur une couche de pérovskite Ossila. Nous verrons l'influence du pré-recuit avant impression ainsi que de la pression et de la température d'impression sur la structuration de la couche de pérovskite Ossila.

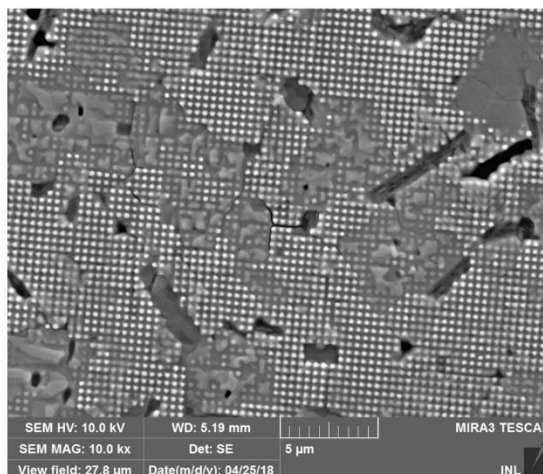
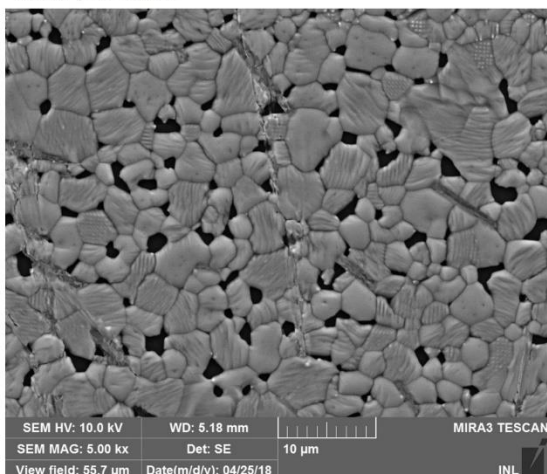
1 min de pré-recuit



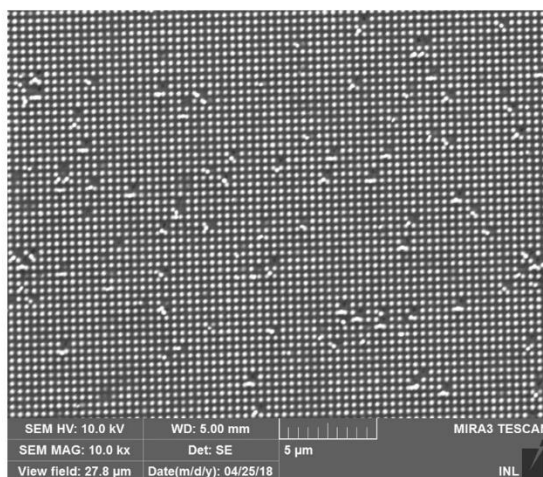
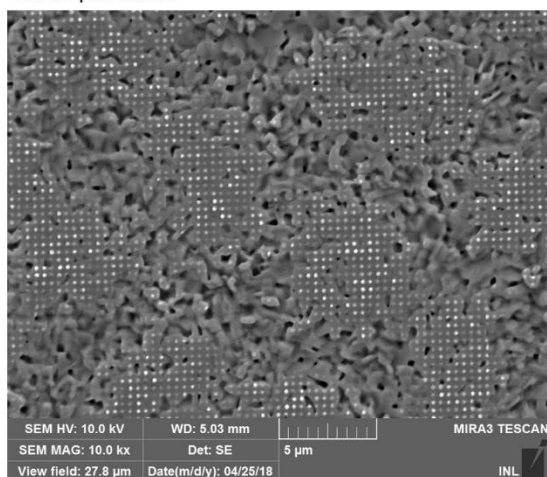
10 min de pré-recuit



1h de pré-recuit



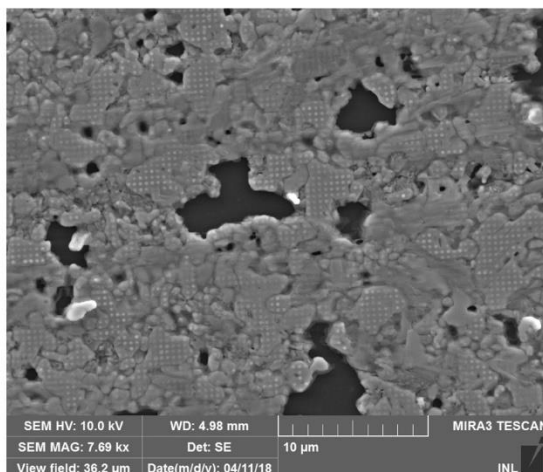
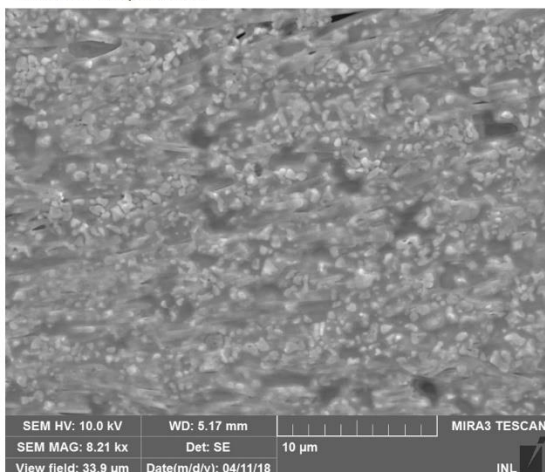
2h de pré-recuit



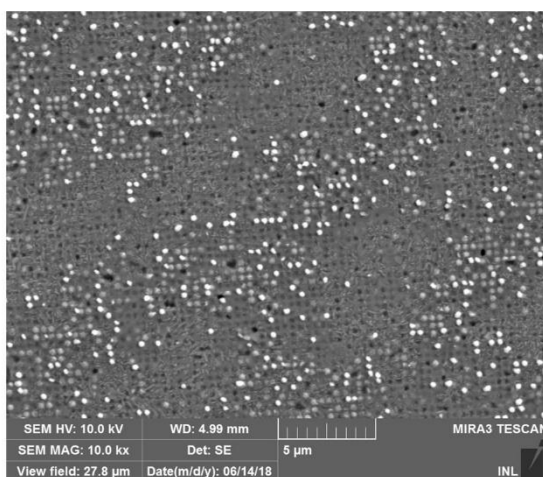
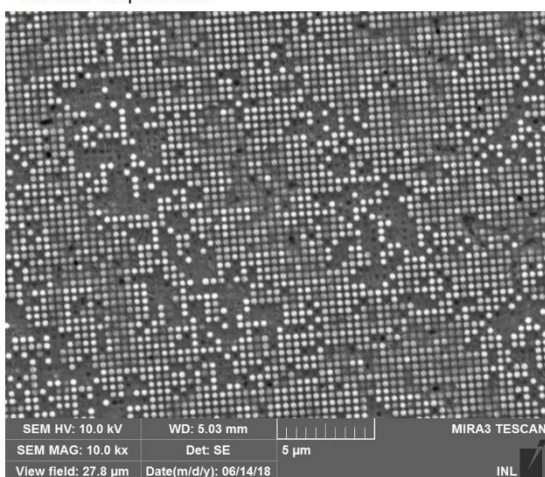
Un pré-recuit trop court ne permet pas de cristalliser la pérovskite, et celle-ci se dégrade alors rapidement à l'air libre, formant des cristaux de  $\text{PbI}_2$  en forme d'aiguille. En augmentant le recuit, la pérovskite va commencer à cristalliser mais pas suffisamment pour que les cristaux se rejoignent et forme une couche homogène. A partir d'une heure de pré-recuit, les grains commencent à se rejoindre, mais il reste des pores dans la couche. Avec la nanoimpression, la pression permet, à certains endroits de compléter les pores et d'inscrire des motifs. Finalement, pour un pré-recuit de 2h, la pérovskite est totalement cristallisée et forme une couche uniforme. Le *nanoimprint* s'effectue alors sur de grandes zones. Cependant, la nanoimpression est difficile puisque la pérovskite est cristallisée et donc dur. Il faut alors une pression importante pour réaliser des structures dans la couche.

Par exemple, pour 300 bar de pression, très peu de motifs sont visibles. En augmentant alors la pression à 400 bar, on peut voir apparaître des zones constitués de structure. Pour une pression encore supérieure, l'impression semble améliorée avec un nombre de plots détériorés moins important. Cependant, pour des pressions plus importante, la probabilité de casser le moule et/ou l'échantillon est trop importante.

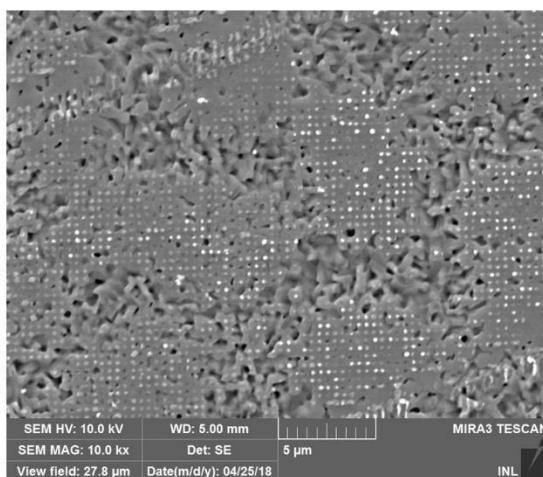
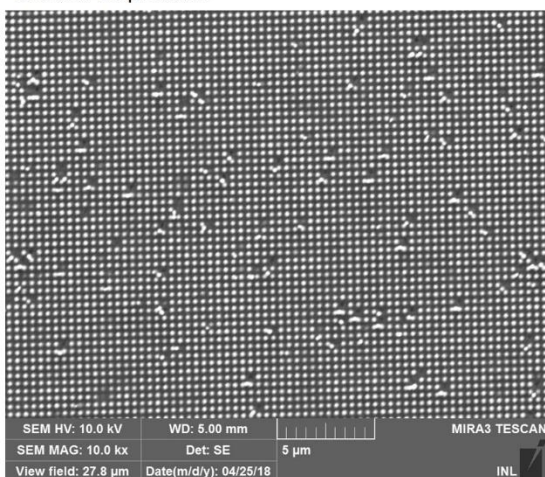
310 bar de pression



400 bar de pression

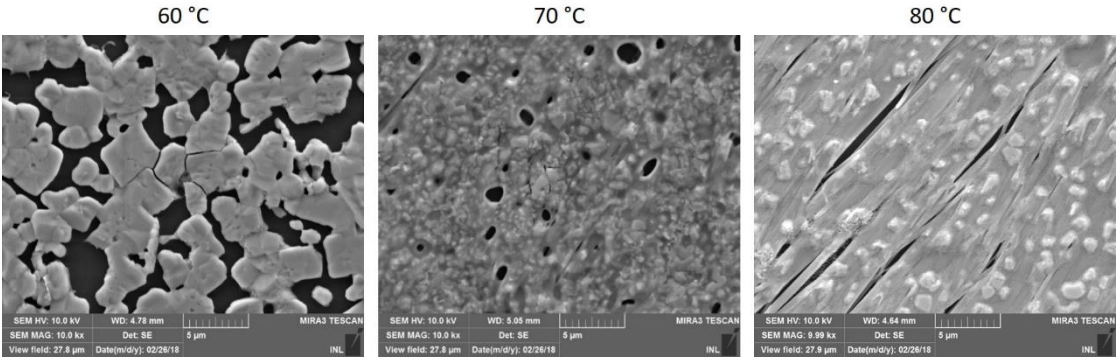


530 bar de pression



Comme vu pour le dépôt de pérovskite dans le Chapitre 2, la température de cristallisation de la couche de pérovskite a un impact sur la couche obtenue. Pour une température trop faible, la pérovskite ne cristallise pas assez, et de nombreux pores sont alors apparents dans la couche. Si la température est trop élevée, alors la pérovskite est dégradée, comme ici pour une température de 80°C, en cristaux de forme d'aiguille de  $\text{PbI}_2$ .







## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande des directeurs de thèse

Messieurs C. SEASSAL et E. FOURMOND

et les rapports de

M. J. BOUCLE

Maître de Conférences HDR - Institut XLIM - UMR 7252 - Université de Limoges/CNRS  
123 avenue Albert Thomas - 87060 Limoges cedex

et de

Mme C. GOURGON

Directrice de Recherche - LTM - CNRS-UGA - 17 avenue des Martyrs  
38054 Grenoble cedex 9

**Monsieur BERRY Florian**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

**Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE**

Fait à Ecully, le 15 septembre 2020

P/Le directeur de l'E.C.L.  
Le directeur des Etudes

