Etudes des propriétés d'interfaces pour les cellules solaires de nouvelle génération

Dylan Amelot

▶ **To cite this version:**

Dylan Amelot. Etudes des propriétés d'interfaces pour les cellules solaires de nouvelle génération. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS321 . tel-03557648

HAL Id: tel-03557648
https://theses.hal.science/tel-03557648

Submitted on 4 Feb 2022

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

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

Thèse de Doctorat de Sorbonne Université

Spécialité : **Physique et Chimie des Matériaux** – Ecole Doctorale 397

Etudes des propriétés d'interfaces pour les cellules solaires de nouvelle génération

Réalisée à **l'Institut des Nanosciences de Paris** (INSP)

Présentée par **Dylan AMELOT**
Pour obtenir le grade de **Docteur de Sorbonne Université**

Soutenue le : 10/12/2021

Devant le jury composé de :

Giancarlo PANACCIONE, Directeur de recherche, CNR-IOM – Rapporteur
Yvan BONNASSIEUX, Professeur, LPICM – Rapporteur
Xavier CARRIER, Professeur, LRS – Examinateur
Debora PIERUCCI, Chargée de recherche, C2N – Examinatrice
Hervé CRUGUEL, Ingénieur de recherche, INSP - Examinateur
Nadine WITKOWSKI, Professeure – Directrice de thèse

Table des matières

Remerciements 3
Résumé 5
CHAPITRE I : Introduction et état de l'art 7
A. Contexte : réchauffement climatique et énergies renouvelables 7
i. Changement climatique : conséquences, causes et objectifs 7
ii. Positionnement de l'énergie solaire dans la thématique des émissions de CO_2 8
iii. Limites à l'intégration du solaire dans l'écosystème de production d'énergie 9
B. Du semi-conducteur à la cellule solaire 11
i. Théorie des bandes, semi-conducteurs et niveaux d'énergie 11
ii. Jonction P-N 14
iii. Effet photovoltaïque et cellule solaire 16
C. Limites et tendances actuelles 19
i. Limite de Shockley-Queisser et stratégies 19
ii. Les générations de cellules solaires 20
D. Surfaces et interfaces dans les cellules solaires 22
i. Architectures des cellules solaires 22
ii. Les propriétés de surfaces des matériaux 23
iii. Propriétés aux interfaces dans les dispositifs 26
CHAPITRE II : Théorie et méthodes expérimentales 31
A. Spectroscopie de photoélectrons (PES) 31
i. Principe et utilisation en science des surfaces et des interfaces 31
ii. Aspects théoriques 33
iii. Matériel 35
iv. Analyse de données : intensité et énergie 37
v. Mesure du travail de sortie 37
vi. Mesure des épaisseurs et composition chimique 39
B. Rayonnement synchrotron et techniques avancées de photoémission 41
i. Le rayonnement synchrotron 41
ii. Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) 42
iii. Photoémission résonante (RESPES) sur la ligne ALOISA 43
iv. Photovoltage de surface et photoémission résolue en temps (TR-XPS) sur la ligne TEMPO 45
C. L'Ultravide 47
i. Motivation pour les sciences des surfaces 47
ii. Définitions et aspects techniques 48
D. Méthodes complémentaires de caractérisation 48

i. Spectroscopie UV-visible : Absorption et photoluminescence 48
ii. Diffraction de rayons X (DRX) 49
CHAPITRE III : Nouvelles molécules et interfaces organiques 51
A. Introduction 51
B. Interface C_{70}/TiO_x 54
i. Dépôt de C_{70} in-situ et évolution des niveaux de cœur 54
ii. Estimation du taux de couverture et défauts dans le gap 57
iii. Absorption et RESPES : état d'interface 58
C. Discussion 61
CHAPITRE IV : Nanocristaux de pérovskite 65
A. Introduction 65
i. Histoire et développement 65
ii. Structure pérovskite 66
iii. Stabilité de phase et nanocristaux 67
iv. Propriétés optoélectroniques 69
v. Dispositifs et interfaces 70
B. Propriétés des nanocristaux de $FAPbI_3$ 72
i. Synthèse et propriétés des nanocristaux de FAPI 72
ii. Propriétés de transport des films de PNC 74
iii. Niveaux d'énergie et porteurs de charge majoritaires 76
C. Propriétés aux interfaces 81
i. Evolution des niveaux de cœurs 81
ii. Evolution de la nature des PNC aux interfaces avec TiO_x et MoO_x 87
D. Conclusion et discussion 88
E. Ouverture : Déposition par spray sous vide et mesures in-situ 93
Conclusion et perspectives 99
Liste des publications 105
Liste des présentations & posters 106
Bibliographie 106

Remerciements

Ce sont un peu plus de trois années de travail de thèse au sein de l'INSP qui s'achèvent, trois années prenantes, avec des hauts et des bas, qui m'ont permis d'évoluer. L'obtention d'un doctorat est toujours le résultat d'un travail d'équipe et d'un processus qui implique de nombreuses personnes. Ainsi, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ma réussite.

Dans un premier temps, je tiens à remercier mes rapporteurs Giancarlo Panaccione et Yvan Bonnassieux pour leurs remarques constructives et leurs commentaires bienveillants sur mon manuscrit. Je remercie également Debora Pierucci, Xavier Carrier et Hervé Cruguel d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. J'ai grandement apprécié les échanges que nous avons eu pendant la soutenance, vos questions et commentaires étaient très intéressants et ont fait de ma soutenance un moment très agréable.

Je remercie ensuite ma directrice de thèse Nadine Witkowski, d'avoir accepté de diriger ma thèse et d'avoir su me guider tout au long de ces trois années. Je te remercie d'avoir eu confiance en moi, de m'avoir laissé travailler avec autonomie, d'avoir su me soutenir dans les moments moins évidents et fait en sorte que je ne laisse pas tomber. Je te remercie également pour les moments de ma thèse un peu à part, que tu as permis et qui m'ont beaucoup appris, je pense notamment aux différents runs synchrotrons, au déménagement de l'XPS, à la mission en partenariat avec l'équipe de Bordeaux ou encore, entre autres, de m'avoir envoyé faire une présentation au MRS à Boston. Cette thèse aura été une vraie aventure et tu as été à l'écoute dans les moments de doute. Je te remercie tout particulièrement pour ton discours à la fin de ma soutenance, tu as su reconnaitre et mettre en valeurs mon travail, et ce notamment en appuyant sur les parties de ma thèse que je n'ai pas montré dans mon manuscrit et ma présentation, ton discours m'a vraiment touché.

Je tiens ensuite à remercier mes collègues de tous les jours à l'INSP, Hervé Cruguel et Sébastien Royer, sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Je pense que je n'aurai pas réussi à mener cette thèse à terme si vous n'aviez pas été là. Merci Seb pour ta bonne humeur au quotidien, pour ton écoute et pour m'avoir supporté pendant ces trois années, travailler avec toi a été un vrai bonheur et même si je sais que tu avais hâte de te débarrasser de moi, j'espère que tu m'inviteras quand même à ta soutenance de thèse. Merci Hervé pour tous nos bons moments, pour nos shifts en run synchrotron, pour nos pauses café-clope, pour ton soutien, pour m'avoir poussé à terminer ma thèse, pour avoir joué le rôle de bureau des doléances tout du long, pour tes conseils et pour toutes les choses que tu m'as appris, travailler à tes côtés était génial. Je te remercie également d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse, d'avoir relu avec autant d'attention mon manuscrit, et surtout merci pour ton discours à la fin de ma soutenance qui m'a extrêmement touché. Je vais enfin avoir le temps de m'intéresser aux BD que tu m'as prêté, et aux films, séries et musiques que tu m'as recommandés ! Merci à vous deux pour tous ces bons moments et pour m'avoir donné envie de venir tous les jours au labo !

De manière plus générale, je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Physuf et de l'INSP, avec notamment Maximiliano Marangolo, directeur de l'INSP et Geoffroy Prévot, Chef d'équipe. Je remercie particulièrement Emmanuel Lhuillier et son groupe avec anciennement Clément et Bertille, ou encore Charlie, Audrey, Junling, Prachi, Adrien, et tous les autres, sans qui une énorme partie de mon travail de thèse n'aurait pas été possible. Je pense également à Sylvie, à Cécile au secrétariat qui m'a aidé de nombreuses fois, ou encore à Corinne et François du service informatique, à Christophe et Thomas de l'atelier de mécanique, mais aussi à ma marraine de thèse, Marie d'Angelo qui a su trouver les bons mots dans les moments difficiles, à Emrick pour nos sessions de mesures RBS, à Yunlin pour

les mesures de DRX, à Greg, Medhi, Raka, Erwan, pour n'en citer que quelques un(e)s. Merci à toutes et à tous.

Merci également aux différentes personnes en dehors du laboratoire qui ont participé à mon travail de thèse. Je pense notamment à Christophe Méthivier du LRS pour nos sessions de mesures XPS, mais également à Guillaume Wantz, Lionel Hirsch et Simon Sandrez pour m'avoir acceuilli au sein de votre équipe à l'IMS. Je remercie également les différentes personnes associées aux lignes synchrotrons sur lesquelles nous avons travaillé avec l'équipe, avec notamment Mathieu Silly et Lenart Dudy de la ligne TEMPO à SOLEIL, Ruslan Ovsyannikov et Erika Giangrisostomi de la ligne PM4 à BESSY, mais aussi Luca Floreano et Albano Cossaro de la ligne ALOISA à Elettra. Je remercie également les membres de l'équipe OPV du Nanosyd.

Je tiens ensuite à remercier mes proches, qui m'ont apporté leur soutien depuis longtemps et tout au long de ma thèse. Je voudrais remercier en premier mes amis, je pense à Mathieu, Valéria, Tamara, Antoine PS, Jules, Mathis, Valou, JB, Géraud, Elena, Floriane et aussi Valentine mon amie de toujours et Franck, mais aussi plus particulièrement Yassine et Sofia. Yaya, Soso, merci pour votre soutien surtout pendant la thèse, pour tous nos moments, pour vos conseils, pour votre aide, pour tout ce qu'on a partagé et qu'on partagera, pour ces années d'amitiés incroyables qui j'espèrent dureront, je vous aime. Merci à toutes et tous, à ceux aussi que j'ai oublié de cité ici, je vous adore, j'espère qu'on restera tous en contact par la suite. Je remercie également tous les membres de l'association CurieOsity, qui a su être un phare au sein de Jussieu pendant des années. La fin de cette thèse représente également la fin de huit années passées à Jussieu, dont je garderai des souvenirs incroyables.

Je tiens enfin à remercier ma famille, et plus particulièrement toi maman, pour ton soutien sans faille ses 27 dernières années mais également toi, Micka, ma moitié, pour avoir su me supporter dans cette fin de thèse difficile et malgré tout avoir encore envie d'être mon mari. Je vous aime.

Merci

Résumé

Les cellules solaires émergentes consistent en l'empilement de couches minces de différents matériaux. Le rôle de ces couches est d'extraire et de transporter les charges libres qui sont générées par l'absorption du spectre solaire. L'ingénierie d'empilement de couches consiste à maximiser la séparation des charges et leur extraction vers les électrodes en limitant leur recombinaison. Les états de surface, L'alignement des niveaux d'énergie entre les matériaux et les potentiels aux interfaces dictent le comportement des charges photogénérées dans la cellule et sont responsables des performances des dispositifs. Mon travail de thèse explore les propriétés de différentes surfaces et interfaces présentent au sein des cellules solaires organiques et pérovskites. Dans une première étude, je mets en avant les propriétés d'une couche de transport d'électrons souvent utilisée dans les cellules solaires organiques et pérovskites, le dioxyde de titane, préparée à basse température et à l'interface avec des molécules organiques. Dans une seconde étude, je présente mes résultats concernant l'intégration de nanocristaux de pérovskites (PNC) de $FAPbI_3$ dans les cellules solaires. La caractérisation des propriétés optoélectroniques des PNC et leur évolution aux interfaces avec une couche de transport d'électrons (TiO_2) et de trous (MoO_3) sont présentées. Des techniques de photoémission sont utilisées pour mettre en évidence les niveaux d'énergie et les propriétés électroniques des systèmes. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre le paysage énergétique et chimique aux interfaces entre ces matériaux et ainsi expliquer le comportement des charges dans ces cellules solaires.

CHAPITRE I : Introduction et état de l'art

A. Contexte : réchauffement climatique et énergies renouvelables

i. Changement climatique : conséquences, causes et objectifs

Le changement climatique est à ce jour, l'un des problèmes majeurs auquel doit faire face l'humanité. En effet, les dérèglements climatiques, engendrés majoritairement par l'activité humaine, ont de terribles conséquences déjà grandement visibles sur notre écosystème, et dont on prédit une aggravation dans des temps très courts, comme mentionné dans le rapport GIEC[1]. Les gaz à effet de serre ont un rôle essentiel dans la régulation du climat et leur trop grande quantité dans l'atmosphère est à l'origine de changements climatiques déjà observés[2]. La composition des gaz à effet de serre est en part majoritaire du CO_2 mais également du méthane, du protoxyde d'azotes et des gaz fluorés[2], [3]. A titre d'indication, la concentration dans l'air du CO_2 en 2020 a augmenté de 48% relativement au taux de l'ère préindustrielle (1750)[4]. Le Panel intergouvernemental du changement climatique (IPCC) indique qu'afin de limiter l'augmentation globale de température en dessous du seuil de 1.5°C, les émissions globales de gaz à effet de serre générés par l'humain (GHG) doivent atteindre le zéro net d'ici 2050[5]. En Figure 1 est présentée une estimation actuelle du réchauffement climatique en

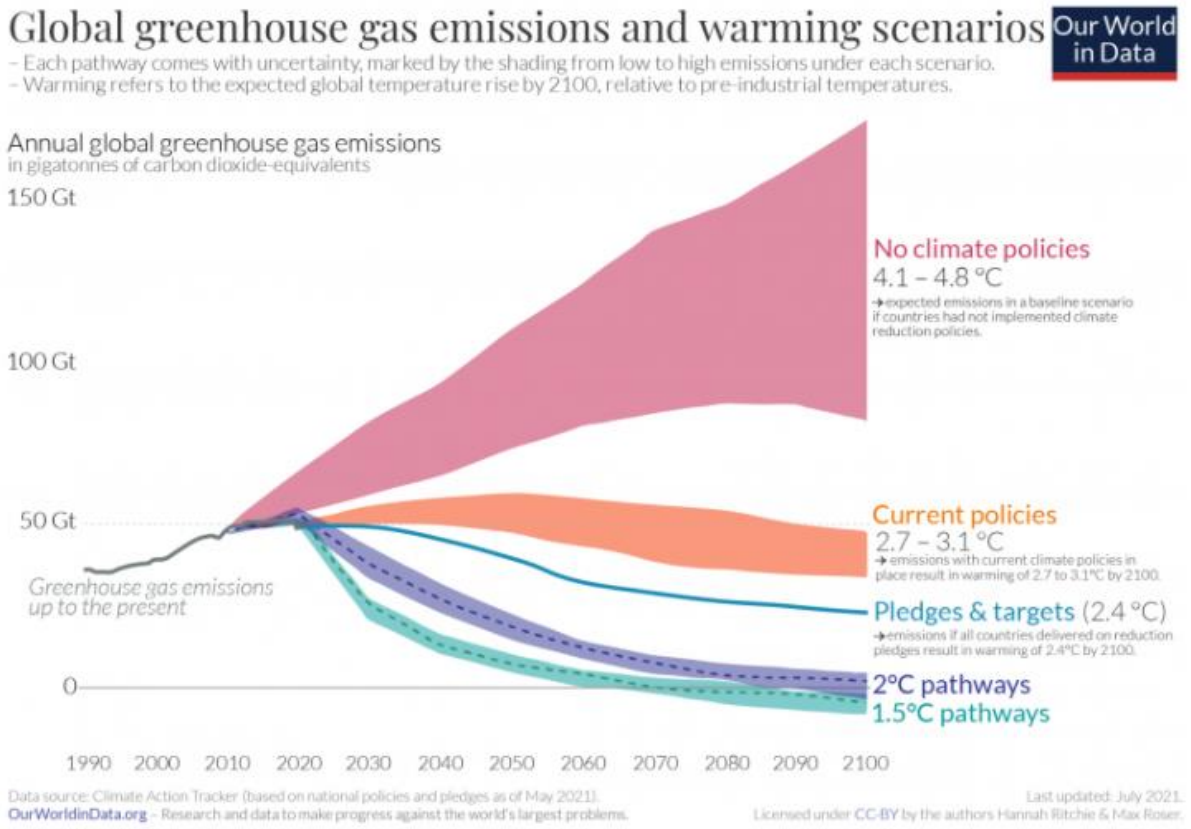

Figure 1: Prédictions de l'augmentation de la temperature globale moyenne en fonction de la quantité totale de gaz à effet serre produits par l'homme d'aujourd'hui à 2100. [7]

fonction des scénarios de mesures prises pour pallier aux émissions de GHG[6]. Une analyse plus fine des émissions de CO_2 est présentée dans la sous-section suivante.

ii. Positionnement de l'énergie solaire dans la thématique des émissions de CO_2

Les émissions de GHG (ou $C0_2$-équivalents[7]) ont subi une augmentation drastique ces dernières années. L'évolution des quantités d'émissions de $C0_2$ au cours du temps et par régions mondiales[7] est présentée Figure 2. L'émission de $C0_2$ n'est pas équivalente pour tous les secteurs d'activité humaine : en 2018, 70-75% des émissions globales de CO_2 ont été produites dans les secteurs de l'énergie[8] qui recouvrent des domaines tels que la production d'électricité et de chaleur (41%), le

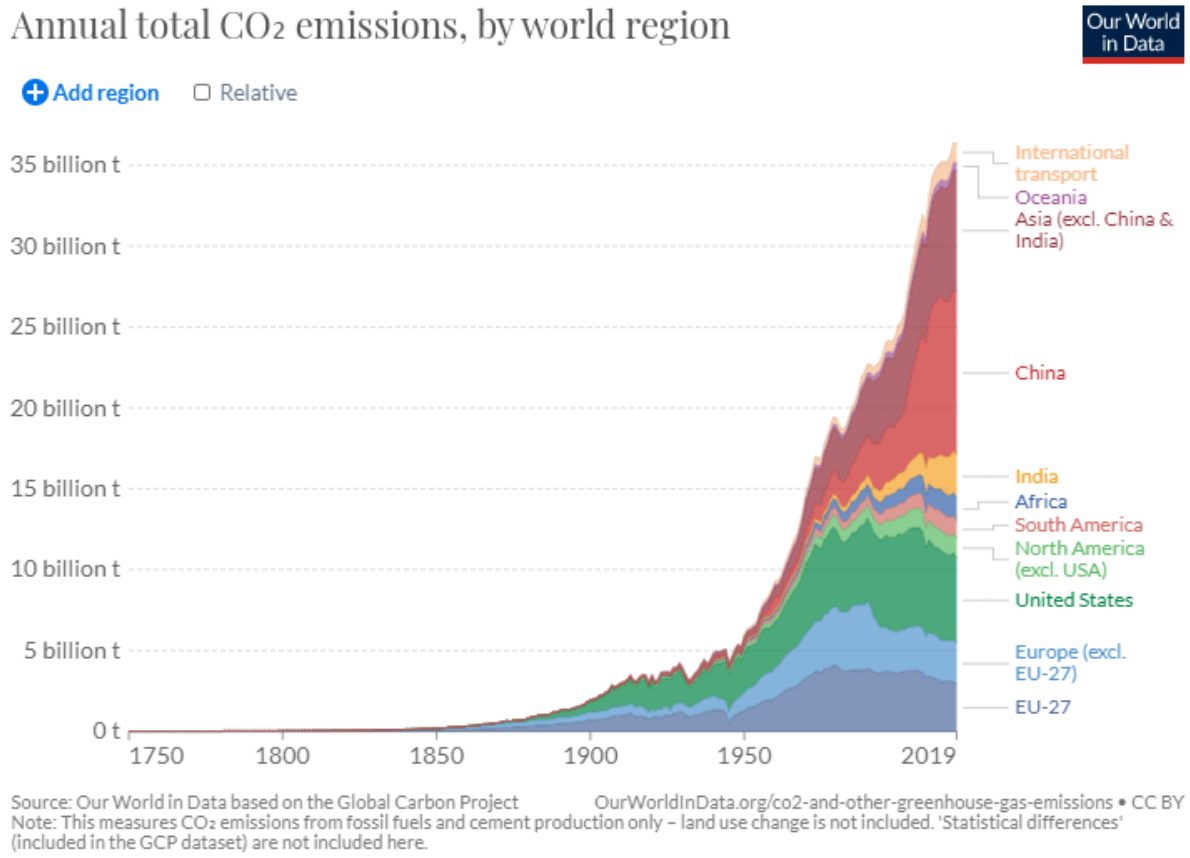

Figure 2: Quantité annuel d'émission de $C0_2$ au cours du temps et en fonction des régions du monde. [7]

secteur du transport (22%) et de manufacture (17%). La production d'énergie est repartie en différentes sources : à 29% de l'industrie du pétrole, 25% pour le charbon, 21% pour les gaz naturels et 24% pour l'énergie nucléaire combinée aux énergies renouvelables. Ainsi, la production mondiale d'énergie repose à 76% sur des énergies fossiles non renouvelables, de plus, le nucléaire et les énergies renouvelables n'émettant que des quantités infimes de GHG, la majorité d'émission globale du secteur de l'énergie provient du pétrole, du charbon et des gaz naturels[9]. En 2020, seulement 16% de la production d'énergie mondiale vient de sources à faible émission de carbone, divisée en : 7% venant des barrages hydroélectriques, 4% du nucléaire et 5% combinés du solaire, du vent, et du géothermique entre autres[10]. Il semble donc primordial d'intégrer de manière plus intense les technologies à faible émission de carbone, dans le système de production d'énergie à l'échelle globale tout en se tournant vers des sources d'énergies renouvelables telles que le solaire. Toutefois, En 2020, le secteur de l'énergie solaire produit seulement 3% de l'électricité à l'échelle globale.

iii. Limites à l'intégration du solaire dans l'écosystème de production d'énergie

L'énergie solaire est aujourd'hui relativement peu couteuse comparée à d'autres sources d'énergies. En effet, en s'intéressant aux coûts d'énergie remis à niveau (ou « Levelized cost of energy (LCOE)[11]) qui prennent en compte la construction d'une centrale ainsi que les coûts pour les carburants et l'entretien continu sur la durée de vie de la centrale, le solaire est aujourd'hui extrêmement avantageux. Entre 2009 et 2019[12], soit en dix ans, le LCOE du solaire a baissé de 89% et coûte 73% moins cher que le pétrole ou encore 63% moins cher que le charbon. Cette baisse du prix pour le solaire peut être attribuée aux différentes lois créées pour favoriser le développement des énergies renouvelables ainsi qu'à l'adoption de la production de panneau solaire par une part plus importante de l'industrie et au développement de nouvelles technologies pour le solaire. Cependant, comme indiqué plus haut, le solaire ne représente aujourd'hui encore que 3% de la production globale d'électricité. Afin de pouvoir atteindre les objectifs actuels de l'intégration du solaire dans le schéma des énergies renouvelables (entre 10 et 20% de la production globale d'électricité selon les scénarios) plusieurs verrous technologiques doivent être débloqués. Parmi les enjeux actuels du solaire, deux points cruciaux émergent, la courbe canard (ou « Duck Curve ») et la surface de couverture nécessaire :

- La « Duck Curve » : la demande en électricité n'est pas constante au cours de la journée. En effet, voir Figure 3[13], des pics de consommation électrique sont visibles en début de journée et en début de soirée et correspondent à la puissance électrique qui doit être délivrée par le réseau de distribution. L'intégration du solaire dans le schéma de production électrique pose problème : la production solaire qui vient compenser une partie de la demande, n'est pas constante non plus au cours de la journée. La demande électrique restante (correspondant à la demande totale à laquelle est soustraite l'apport du solaire au réseau) doit être délivrée par

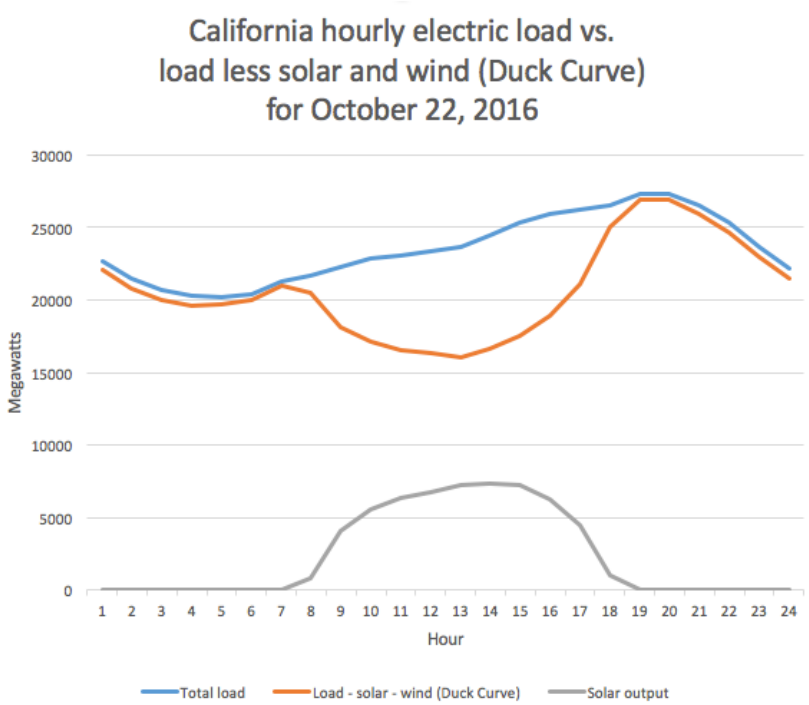

Figure 3: "Duck Curve" : Evolution de la demande en electricité sur le réseau de distribution en fonction des heures de la journée. En bleu: courbe correspondant à la demande totale sur le réseau. En rouge : Courbe correspondant à la demande sur le réseau une fois soustraite la production liée au solaire. En gris: Quantité d'electricité produite par le solaire [13].

le reste des différents types de centrales électriques (nucléaire, charbon, etc) et cela pose

problème. En effet, une augmentation importante de la demande restante est apparente en fin de journée. Cette augmentation de la demande est incompatible avec les technologies actuelles telles que le nucléaire ou le charbon qui nécessitent de fonctionner en continue. Une solution évidente à ce problème est donc de pouvoir stocker l'électricité provenant du solaire. Différentes technologies sont possibles pour cela. Les batteries semblent être la solution la plus évidente mais nécessite encore du développement, en effet, les batteries Li-ion par exemple semblent être une solution mais ces batteries ne sont pas directement adaptées à l'utilisation sur des stockages aussi larges. D'autres technologies telles que le stockage hydraulique, par gravité ou par production d'hydrogène sont également explorées mais restent encore trop couteuses et/ou demandent trop de place. La nécessité du stockage est inévitable mais ne s'inscrit cependant pas dans l'axe d'intérêt de ce travail de thèse.

- La surface nécessaire : l'énergie produite par le soleil arrivant à la surface de la Terre est relativement diffuse, elle est estimée en moyenne à environ 1.5kWh/m² par jour[14]. Les panneaux photovoltaïques actuellement mis en place restent encore limités en terme d'efficacité de conversion électrique de sorte qu'actuellement, de grandes surfaces sont nécessaires pour que la production électrique soit efficace et imposent de fortes contraintes sur la biodiversité[15], [16]. Avec les technologies actuelles, la surface nécessaire pour couvrir les besoins en électricité mondiaux équivaudrait approximativement à la surface de l'Espagne[17]. En Figure 4 est présentée une photo de la ferme solaire « Ivanpah » ouverte en

Figure 4: Photo de la ferme solaire Ivanpah ouverte officiellement en 2014 en Californie [18].

2014 en Californie[18]. Cette nécessité de grandes surfaces pour exploiter au mieux le solaire pourrait être amoindrie. Deux axes de développement peuvent être avancés pour pallier à ce problème. Le premier consiste en l'amélioration des performances des cellules solaires afin de rendre plus dense la production d'électricité. Tandis qu'un deuxième axe consiste en de nouveaux schémas d'intégration du solaire tels que l'intégration en milieu urbain à travers l'intégration sur les toits des bâtiments par exemple ou encore directement dans les vitres dans le cas des technologies PV transparentes. Les coûts liés à la production des nouvelles technologies photovoltaïques sont également des facteurs qui dirigent la recherche sur les nouvelles cellules solaires, de sorte que beaucoup des matériaux utilisés dans les technologies

PV émergentes sont des matériaux abondants et les méthodes de production peu couteuses. En résumé, l'un des enjeux des nouvelles technologies solaires consiste en la production de cellules photovoltaïques plus performantes et moins couteuses, et qui seraient intégrés au plus près des foyers de consommation d'électricité.

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'axe de l'amélioration des performances des cellules solaires des technologies PV émergentes. Afin de mieux comprendre les différents facteurs qui sont responsables de l'efficacité des technologies PV et leur vecteurs d'améliorations, les principes de bases au cœur du fonctionnement d'une cellule solaire sont présentés par la suite, ainsi que les différentes technologies développées actuellement dans les milieux de recherche.

B. Du semi-conducteur à la cellule solaire

Les cellules solaires sont des dispositifs optoélectroniques capables de fournir de l'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Leur fonctionnement repose sur le principe de l'effet photovoltaïque. Découvert en 1839 par le français Edmond Becquerel, l'effet photovoltaïque désigne, de manière générale, la capacité d'un matériau à générer de l'électricité lorsqu'exposé à la lumière. Les matériaux actifs utilisés dans les cellules solaires, et capables de générer des charges libres sous illumination, sont des semi-conducteurs. Le principe d'une cellule solaire consiste alors à collecter les charges libres produites de cette manière, afin de générer de l'électricité. Le principe de fonctionnement est présenté en Figure 5[19]. Les caractéristiques spécifiques des semi-conducteurs reposent sur la répartition des électrons au sein du matériau. La théorie qui décrit l'organisation des électrons au sein d'un matériau est appelée théorie des bandes.

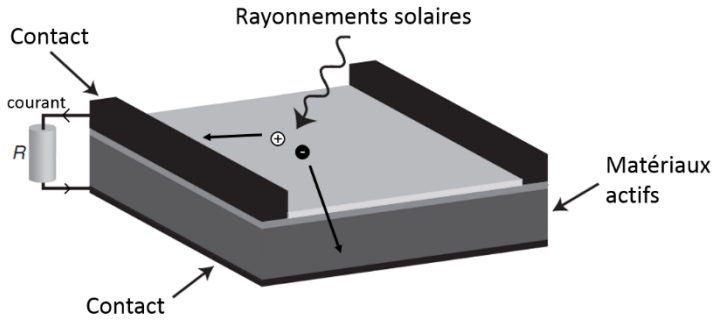

Figure 5 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire. Adapté de [19].

i. Théorie des bandes, semi-conducteurs et niveaux d'énergie

La théorie des bandes est utilisée pour décrire les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons dans un solide cristallin, dans lesquels les atomes sont arrangés de manière périodique. A l'image des niveaux d'énergie discrets que peuvent occuper les électrons dans un atome isolé, dans un solide, ces niveaux d'énergie forment des bandes qui sont séparées entre elles par des bandes dites « interdites » qui consistent en des niveaux d'énergie qu'aucun électron du solide ne peut occuper. La répartition de ces bandes d'énergie dans un solide dépend des éléments qui le composent et de leur organisation cristalline et dicte les propriétés du matériau. La répartition des électrons dans les bandes d'énergie à température nulle (T = 0 K) dicte la nature du matériau et ce notamment à travers leur répartition entre deux bandes spécifiques : la bande de valence (VB) et le bande de conduction (CB). La bande de valence est définie comme la dernière bande remplie complétement, elle est notamment composée des électrons situés en périphérie des atomes qui jouent le rôle de la cohésion du solide. D'autre part, la bande de conduction juste au-dessus, peut, à T=0K, être vide ou partiellement remplie, les électrons qui s'y trouvent sont quasiment libres et sont responsables des propriétés de conduction

du matériau. Une quantité importante est également définit, la bande d'énergie interdite, autrement appelé gap d'énergie, qui correspond à la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Différents cas se distinguent alors[20] :

- La bande de conduction est partiellement remplie : le matériau est un métal
- La bande de conduction est vide et le gap d'énergie est nul : c'est le cas des semi-métaux
- La bande de conduction est vide et le gap d'énergie est non nul : le matériau est alors un semi-conducteur ou un isolant. La distinction entre les deux cas n'est pas nette et dépend de la valeur en énergie du gap. De manière générale, le matériau est défini comme semi-conducteur lorsque le gap ne dépasse pas quelques électron-volts (eV) et isolant lorsqu'il est supérieur.

Ces considérations sont résumées en Figure 6[21]. Ainsi, dans un semi-conducteur, pour qu'un électron participe à la conduction, il doit être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, et ce par excitation thermique ou par l'absorption d'un photon dont l'énergie hv est supérieur ou égale à la

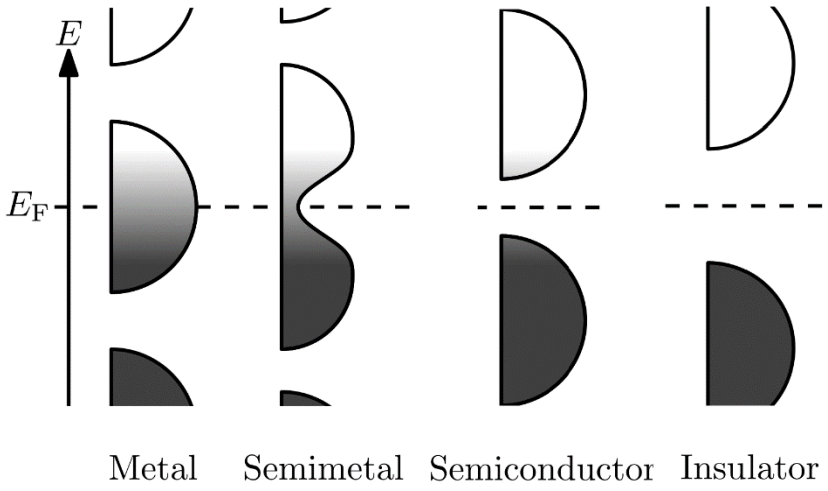

Figure 6 : distinction des différents types de matériaux en fonction du remplissage des bandes et de la taille du gap d'energie. Adaptation de [21].

valeur du gap d'énergie. Dans le cas des molécules, se trouvant entre l'atome isolé et le solide périodique, le dernier niveau occupé et le premier niveau libre sont nommés respectivement HOMO et LUMO (dénominations anglaises de « Highest Occupied Molecular Orbital » et « Lowest Unnoccupied Molecular Orbital »). A T= 0K, l'énergie de Fermi, E_F, est définie[20] comme le niveau d'énergie maximal que les électrons occupent ou autrement dit, l'énergie que possède l'électron le moins lié à l'atome. Ce niveau de Fermi correspond à une loi statistique d'occupation des niveaux d'énergie par l'ensemble des électrons et est représentée par une loi de distribution dite de Fermi-Dirac, dans laquelle pour en donner une représentation simple, le niveau de Fermi correspond à l'état d'énergie qui a une probabilité de ½ d'être occupé. Ainsi, le niveau de Fermi se trouve dans la bande de conduction pour les métaux tandis qu'il se trouve au milieu de gap pour les semi-conducteurs. Dans un semi-conducteur, lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il laisse alors derrière lui un trou dans la bande de valence, dont on peut également décrire les états pour représenter l'organisation des électrons restants dans la bande valence, autrement dit, la réorganisation des électrons de la bande de valence restants est plus simplement décrite en parlant des états du trou que s'il fallait décrire les états de tous les électrons restants. Les propriétés de ce trou sont également des facteurs qui influent les propriétés de conduction du matériau. Lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il peut soit être collecté par l'application d'une différence de potentiel électrique, soit il se recombinera avec le trou dans la bande de valence en réémettant un photon. Différentes

quantités définissent la structure électronique d'un matériau, Figure 7[22], et dictent les propriétés électroniques des semi-conducteurs :

- Le niveau d'énergie du vide (E_{VAC}) : les électrons d'un solide sont piégés dans le potentiel périodique que représente la structure cristallographique du matériau. Il existe aux frontières du solide une barrière de potentiel empêchant les électrons de s'échapper du matériau. Le niveau d'énergie du vide est défini comme le niveau d'énergie qu'aurait un électron qui aurait passé cette barrière de potentiel et serait au repos à quelques nanomètres en dehors du solide. Ce niveau d'énergie est au cœur des définitions des propriétés qui suivent.
- L'énergie d'ionisation (IE) est l'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau depuis la bande de valence. Autrement dit, envoyer un électron de la VB vers E_{VAC}. Plus l'énergie d'ionisation est grande, plus l'extraction d'un électron de la surface nécessitera d'énergie. La différence de valeur d'IE à l'interface entre deux matériaux dicte le transfert des trous photogénérés d'une couche vers une autre.
- L'affinité électronique (EA) est en quelques sortes le processus inverse et correspond à l'énergie perdue par l'électron qui passe du niveau du vide vers la bande de conduction. La différence de valeur d'affinité électronique entre deux matériaux à l'interface dicte l'extraction des électrons d'une couche vers une autre.
- Le travail de sortie (WF) : Il correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron du niveau de fermi vers E_{VAC}. Dans les métaux, le niveau de Fermi correspond à la séparation entre les états occupés et les états non-occupés et ainsi, les valeurs de IE, EA et WF sont communes. Dans un semi-conducteur, WF dépend directement de E_{VAC} et du niveau de Fermi qui dépendent de la densité d'états, de la température, de la densité de porteurs de charges

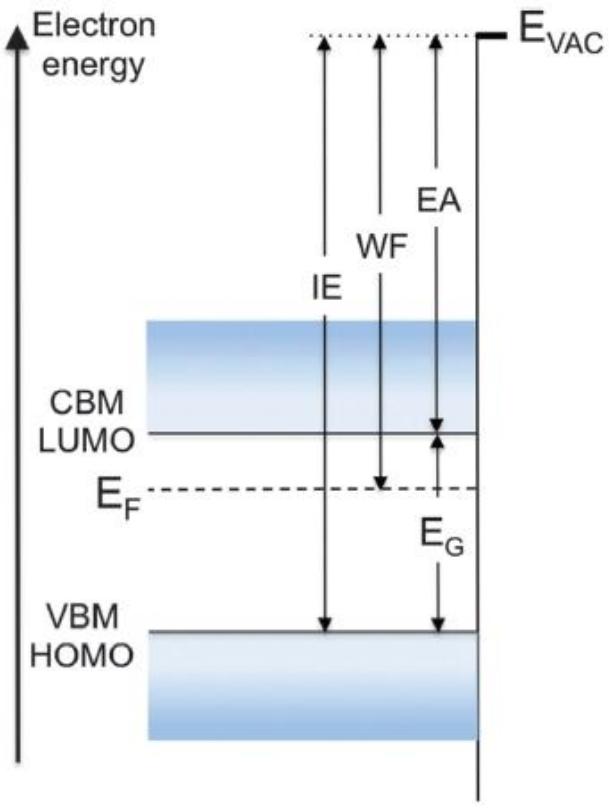

Figure 7: Diagramme d'energie d'un semiconducteur dont les bandes sont représentées plates à la surface. Les bandes (CB/LUMO et VB/HOMO), le niveau du vide (E_{VAC}), le travail de sortie (WF), l'energie du gap (E_G), l'energie d'ionisation (IE) et l'affinité electronique (EA) y sont définis [22].

(électrons/trous) et du pourcentage de dopage (ce concept est rappelé dans le prochain paragraphe). La différence de travail de sortie à l'interface entre deux matériaux est responsable en grande partie de l'alignement relatif de leurs niveaux d'énergie et dicte le transfert de charges d'une couche vers l'autre. La valeur du travail de sortie reflète l'énergie nécessaire pour extraire des charges du matériau, plus le WF est grand, plus il faut d'énergie pour extraire un électron de la surface du matériau.

ii. Jonction P-N

Dans un semi-conducteur, une force est nécessaire pour extraire les charges excitées thermiquement ou par l'absorption d'un photon afin d'empêcher leur recombinaison. Différentes stratégies ont été développées, et sont à l'origine de l'effet photovoltaïque, dont la plus connue est la jonction P-N. Il existe aussi d'autres types de jonctions telles que métal/isolant/semi-conducteur (MIS) ou encore les contacts sélectifs. Une brève explication des phénomènes au cœur de la jonction P-N est présentée ici. La concentration intrinsèque de porteur de charges (électrons et trous) dans un semi-conducteur à température ambiante influe les propriétés de conduction du matériau et peut être contrôlée par le phénomène de dopage. Ce mécanisme consiste à introduire dans la structure cristalline des « dopants » en faible quantité, qui de par leur nature vont soit apporter des électrons supplémentaires (dans ce cas, le dopage est dit de type N pour négatif) soit en retirer (le dopage est alors dit de type P). Un exemple connu est celui du Silicium, un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie, que l'on peut doper N par l'incorporation de Phosphore (un électron de valence de plus que le Silicium) dans la structure, ou doper P par l'ajout de Bore (un électron de valence de moins que le Silicium), le principe est schématisé en Figure 8[19]. Lors d'un dopage de type N, le surplus d'électrons implique un déséquilibre dans le nombre de charges, ainsi les électrons représentent les porteurs de charges majoritaires et les trous les porteurs de charges minoritaires (et inversement dans le cas d'un dopage de type P). Ce dopage créée de nouveaux niveaux d'énergies dans la structure de

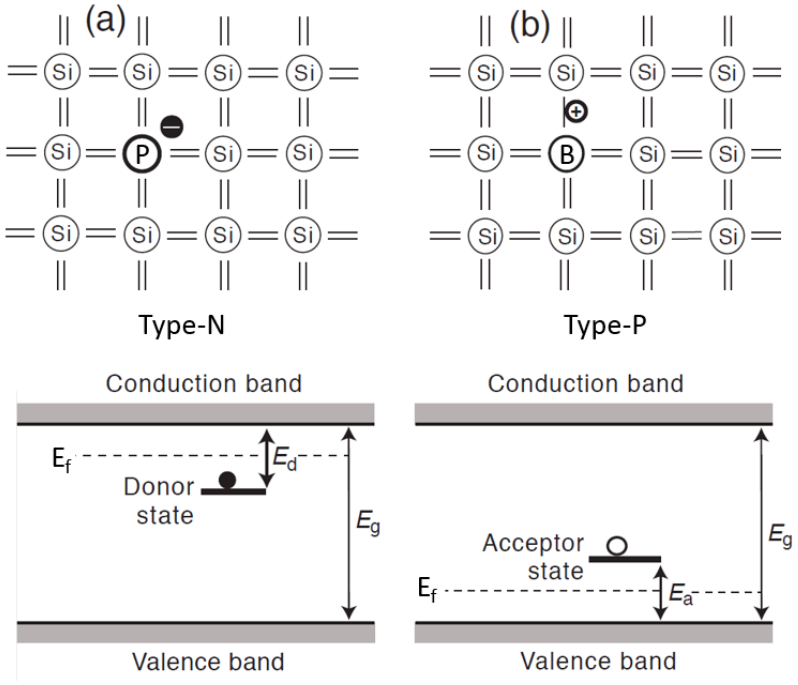

Figure 8: Représentation du principe de dopage dans le Silicium. La partie gauche montre un dopage N, et la partie droite un dopage P. (haut) représentation spatiale de l'ajout de dopant dans la structure. (bas) nouveau états dans le gap du semiconducteur et déplacement de la position du niveau de Fermi. Adapaté de [19].

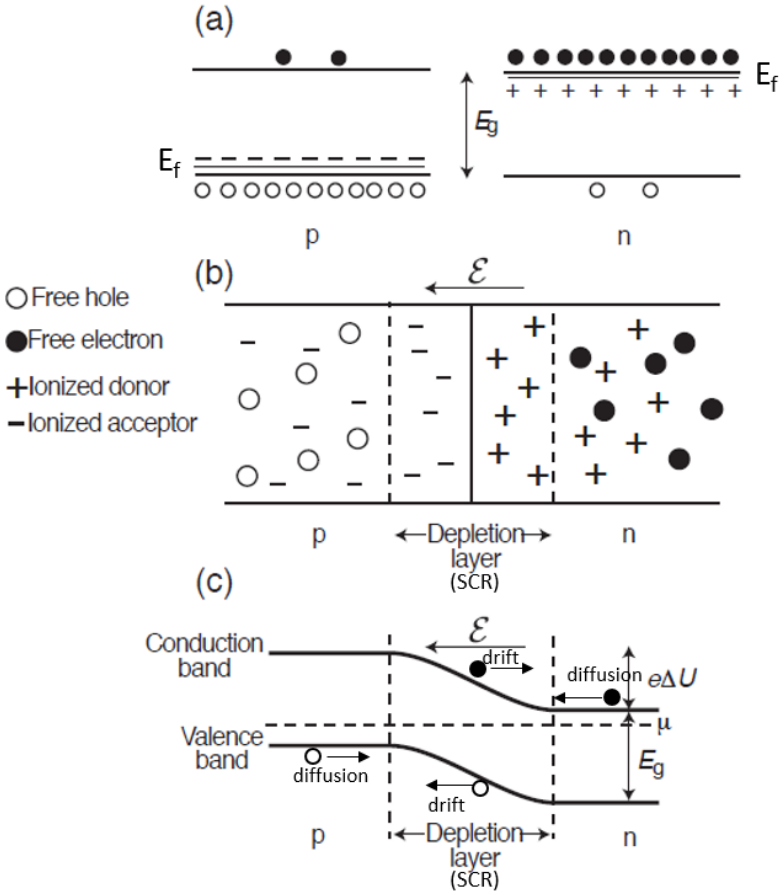

Figure 9: (a) niveaux d'energies dans un semiconducteur dopé P et dopé N. (b) Repartition des charges à l'interface quand les matériaux sont mis en contact, les charges libres sont représentées par des ronds (plein pour les electrons et vide pour les trous) tandis que les atomes ionisés de dopage sont représenté par – et +. (c) schéma des niveaux d'energies d'une jonction p-n où sont mis en evidence le champ electrique, E, la zone de déplétion (SCR), la différence de potentiel ΔU et les courants de dérive (drift) et de diffusion. Adapté de [19].

bandes qui se situent alors proches de la bande de conduction dans le cas d'un dopage N et proche de la bande de valence dans le cas d'un dopage P. Ces nouveaux niveaux changent l'environnement électronique du matériau et résulte en une modification de la position du niveau de Fermi dans le gap du semi-conducteur, se situant alors plus proche de la bande de conduction pour un dopage N et inversement pour un dopage P. Un semi-conducteur qui n'est pas dopé est dit « intrinsèque ». Il est également important d'ajouter que le dopage n'est pas nécessairement volontaire, la présence d'impuretés dans la structure du matériau ou à sa surface joue également le même rôle. Une jonction P-N consiste en la mise en contact de deux semi-conducteurs, l'un dopé P et l'autre dopé N. La dénomination « homojonction P-N » est utilisée lorsque les deux semi-conducteurs de base sont les mêmes, sinon le terme « hétérojonction P-N » est employé. Pour reprendre l'exemple du Silicium, la mise en contact d'une couche de Silicium dopé au Bore avec une couche de Silicium dopée au Phosphore consisterait en une homojonction P-N. Leur mise en contact résulte en une réorganisation des charges à l'interface, les électrons en excès dans le matériau dopé N vont diffuser vers le matériau dopé P et inversement pour les trous du matériau dopé P. Les atomes de dopant se retrouvent alors chargés à l'interface, et la différence de potentiel électrique, ΔU, entre les couches donne lieu à un champ électrique **E** à l'interface. L'extension spatiale de la région où les atomes dopants sont chargés et où né le champ électrique **E**, est dénommée « zone de déplétion » ou encore SCR (pour « Space Charge Region »). Cette différence de potentiel à l'interface se retrouve par une différence du positionnement relatif des niveaux d'énergie d'un matériau par rapport à l'autre. La présence du

champ électrique à l'interface permet la séparation des charges générées par l'absorption d'un photon en évitant leur recombinaison. En circuit fermé, la jonction P-N sous illumination permet de générer un courant électrique, le photocourant. En condition d'équilibre et sans contribution externe, la génération de porteurs de charges libres et leur recombinaison se contrebalancent. De plus, deux types de courants sont présents dans la jonction, le courant de dérive correspond au mouvement des porteurs minoritaires à travers la SCR, tandis que des porteurs majoritaires ayant suffisamment d'énergie peuvent diffuser dans l'autre sens, à travers la jonction et malgré le champ électrique, et former un courant de diffusion. Le courant de dérive et le courant de diffusion sont également contrebalancés en condition d'équilibre de sorte que le courant total soit nul. Ces considérations sont résumées Figure 9. Ce processus est l'un de ceux au cœur du fonctionnement d'une cellule solaire.

iii. Effet photovoltaïque et cellule solaire

Le principe de base d'une cellule solaire tient sur le fonctionnement d'une jonction P-N et sa capacité à séparer les charges générées afin de pouvoir les collecter et éviter leur recombinaison. Dans des conditions idéales, lorsqu'une jonction P-N est exposée à la lumière, les charges libres supplémentaires qui ont été photogénérées sont séparées et s'accumulent aux bornes de la jonction P-N, Figure 10(a). Dans des conditions de circuit ouvert, cette accumulation de charges résulte en une tension aux bornes qui s'oppose au potentiel de la jonction P-N jusqu'à la compenser entièrement

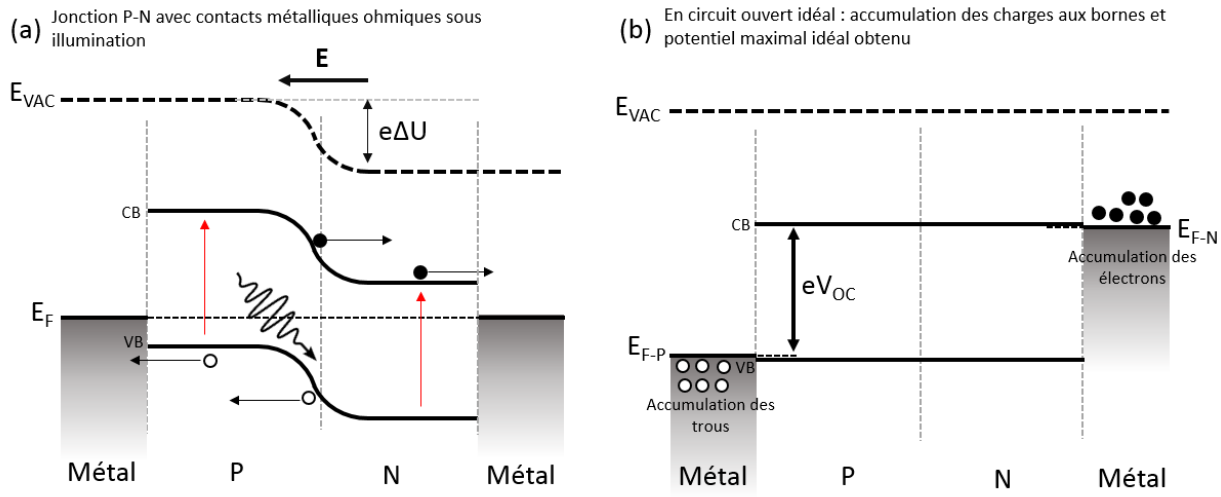

Figure 10 : Principe idéal d'une jonction P-N avec deux contacts métalliques : (a) condition initiale, la jonction P-N est exposée à la lumière, les charges photogénérées se déplacent en direction des electrodes. (b) En conditions de circuit ouvert, les charges photogénérées vont s'accumuler aux interfaces, le potentiel induit par leur accumulation compense progressivement le potentiel U de la jonction P-N jusqu'à atteindre dans une situation idéale un potentiel qui compense entièrement celui de la jonction. Ce potentiel est appelée tension de circuit ouvert, V_{OC}. Les quasi-niveaux de Fermi, E_{F-P} et E_{F-N}, représentent réspectivement un équilibre local des charges aux bornes du matériau P et du matériau N.

(dans un système idéal). Cette tension maximale obtenue aux bornes de la jonction est appelée tension de circuit ouvert, V_{OC}, voir Figure 10(b).

Les cellules solaires actuelles fonctionnent sur ce principe ou sur un principe équivalent, comme par exemple notamment, les hétérojonctions P-I-N dans lesquelles un semi-conducteur intrinsèque dont le rôle est de photogénérer les charges, est encapsulé entre deux couches dont le rôle aux interfaces sera de séparer sélectivement les charges. Les concepts liés aux interfaces entre les différentes couches seront abordés par la suite. Une architecture solaire performante consiste en l'ingénierie d'empilement de couches énergétiquement favorables pour l'extraction efficace des

charges photogénérées. De manière générale, on parlera de jonction simple ou unique lorsqu'un seul matériau absorbant est utilisé pour photogénérer les charges.

La mesure courant-tension (I-V) sous illumination permet de caractériser une cellule solaire : Une tension drain (V_{BIAS}) est appliquée et le courant I (ou plus généralement, la densité de courant J) est mesurée. Différentes grandeurs caractéristiques sont extraites d'une telle mesure. La valeur de la tension de circuit ouvert, V_{OC}, est représentative de la capacité qu'a la cellule à générer une tension ou autrement dit, à séparer les charges jusqu'au bornes de la cellule. Elle représente la valeur maximale de tension que peut produire la cellule lorsque plus aucun courant n'y circule et correspond au régime dans lequel la séparation des charges et leur recombinaison s'équilibrent. Le courant de court-circuit, I_{SC}, correspond au courant lorsque la tension aux bornes de la cellule est nulle, ou encore la densité de courant, J_{SC}, lorsque celui-ci est rapporté à l'aire de la cellule (mA/cm²). Cette densité de courant correspond au courant maximal qui peut être obtenu d'une cellule solaire. Ainsi, la puissance d'une cellule solaire est un compromis entre ces deux valeurs. En effet, la puissance maximale correspond au point de compromis où la tension et le courant sont maximaux, et le facteur de remplissage (ou « Fill Factor (FF)» en anglais) est défini comme le rapport de cette puissance à la puissance théorique maximale qui correspond au produit de V_{OC} et J_{SC}, il peut être représenté graphiquement comme le ratio entre les deux rectangles (voir Figure 11[23]). Ainsi, l'efficacité d'une cellule solaire (« power conversion efficiency (PCE) ») est définie par le rapport :

$$PCE = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{IN}}$$

Où P_{IN} correspond à la puissance d'entrée dans la cellule, ou autrement dit, la puissance lumineuse incidente. Les valeurs de V_{OC}, J_{SC} et la forme de la courbe J-V sont ainsi une représentation directe des performances d'une cellule solaire.

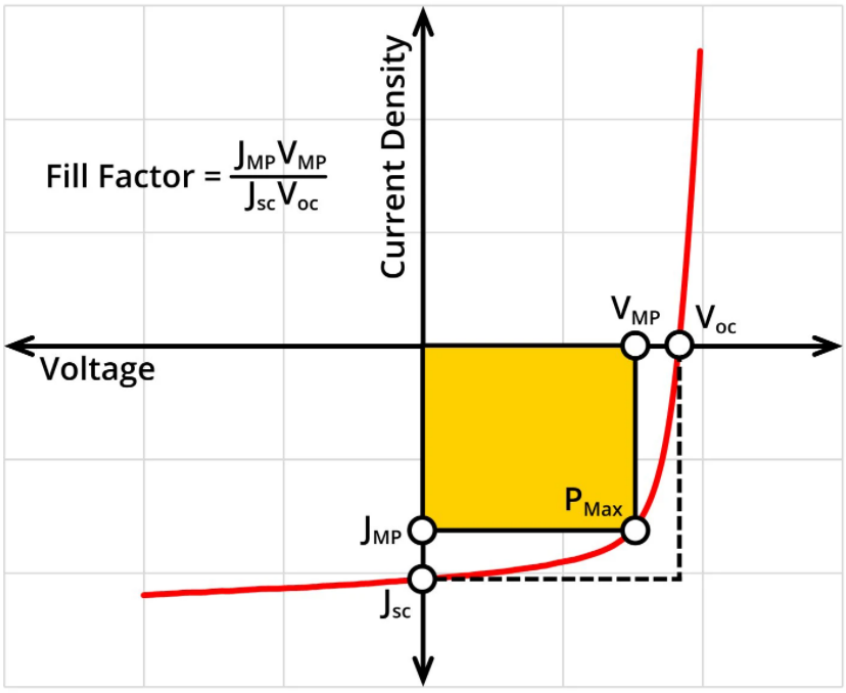

Figure 11 : Courbe typique J-V d'une cellule solaire sous illumination. La tension de circuit ouvert V_{OC} et la densité de courant de court-circuit J_{SC} y sont représentés. Le rectangle orange correspond à la puissance maximale qui peut être produite par la cellule trandis que le rectangle en pointillé est la puissance maximale théorique. Le ratio de ces deux rectangles correspond au facteur de remplissage [23].

La densité de courant de court-circuit d'une cellule dépend de l'aire de la cellule, mais aussi du spectre de la lumière incidente puisque seuls les photons d'énergie supérieure à l'énergie du gap pourront générer des charges libres, ainsi plus l'énergie du gap du matériau actif est faible, plus la densité de courant sera grande sous le même spectre solaire. Elle dépend également du nombre de photon incidents, et des pertes optiques (absorption par les autres matériaux, réflexions à la surface), mais aussi, de la probabilité de collection des charges aux électrodes qui dépend directement du temps de vie des porteurs de charge (électrons et trous) et d'éventuels états de pièges aux interfaces. De plus, la densité de courant est représentative de l'alignement des niveaux d'énergies au sein du dispositif et des potentiels aux interfaces entre les couches. En effet, la présence de barrières de potentiel aux interfaces peut empêcher une extraction efficace des charges et réduire le courant produit par la cellule. Des courants de fuite peuvent également exister dans la cellule, ils correspondent au mouvement des charges à contresens qui réduit la densité de courant produite par la cellule. Les courants de fuite sont généralement limités par l'utilisation de couches de transport sélectives, qui seront présentées par la suite.

La valeur de la tension de circuit ouvert maximale qu'une cellule solaire peut produire est en première approximation dépendante de l'énergie du gap du/des matériaux actifs de la cellule, comme présenté dans un cas idéal en Figure 10(b), et des travaux de sorties des électrodes. Ainsi, en prenant pour exemple une hétérojonction dans une cellule solaire organique, dans laquelle la jonction P-N est réalisée en utilisant un matériau accepteur d'électrons et un matériau donneur d'électrons dont les énergies de gap sont différentes, l'alignement des niveaux d'énergies entre les deux matériaux détermine la valeur de V_{OC} maximale qu'il est possible d'obtenir, voir Figure 12(a). Cette valeur

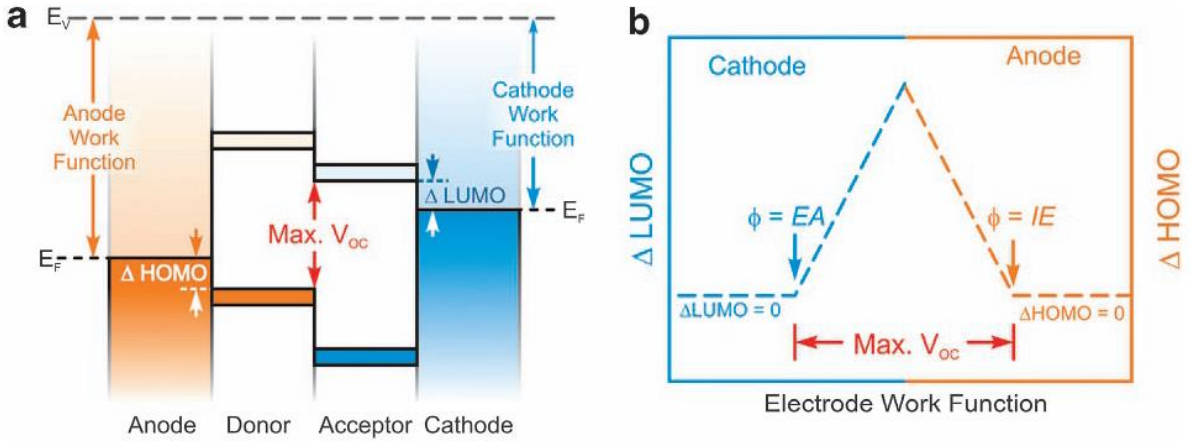

Figure 12 : (a) Schéma des niveaux d'energies dans une cellule solaire organique. Les travaux de sortie de l'anode et de la cathode sont représentés, ainsi que les niveaux HOMO/LUMO du donneur (donor) et de l'accepteur (acceptor). Les différences d'alignement entre le niveau HOMO du donneur et de l'anode (ΔHOMO) et celle entre le niveau LUMO de l'accepteur et de la cathode (ΔLUMO), ainsi que la valeur maximale de V_{OC} sont indiquées. (b) Illustration représentant l'impact de l'alignement des niveaux d'energie sur la valeur maximale de V_{OC} qu'il est possible d'obtenir [24].

maximale dépend de la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur. En revanche, cette valeur maximale ne peut être obtenue qu'à condition d'un alignement des niveaux $HOMO_{Donneur}/E_F^{Anode}$ et $LUMO_{Accepteur}/E_F^{Cathode}$. Dans le cas où une différence de potentiel existe entre ces niveaux, comme dénotés par ΔHOMO et ΔLUMO dans la Figure 12(a), alors la valeur de V_{OC} sera plus faible et dépendra de la différence de travail de sortie entre l'anode et la cathode, ce principe est résumé Figure 12(b). Ce cas idéal, présenté ici, correspond à un contact ohmique entre les molécules et les électrodes et en l'absence de réactivité chimique aux interfaces[24].

Dans les systèmes réels, différentes couches sont introduites entre le(s) matériau(x) actif(s) et les électrodes afin d'optimiser la séparation des porteurs de charge vers les électrodes et d'obtenir des

alignements de niveaux d'énergie qui maximisent la valeur de V_{OC} de la cellule. Les valeurs, dans un système réel, de J_{SC} et de V_{OC} résultent principalement de l'alignement des niveaux d'énergies, des différences de potentiel aux interfaces, et du temps de vie des porteurs de charge. Ces trois aspects qui dictent les performances d'une cellule peuvent être influencés par de multiples facteurs tels que l'épaisseur des couches, la formation de dipôles d'interfaces, la formation d'états d'interfaces qui peuvent jouer le rôle d'états de pièges, ou encore d'une modification des liaisons aux interfaces et de transferts de charges, jusqu'à la formation de nouvelles espèces chimiques entre les couches. Ces différentes propriétés aux interfaces vont toutes influer directement la capacité d'une cellule solaire à séparer les charges photogénérées et éviter leur recombinaison, et ainsi, sa capacité à générer le maximum de puissance sous illumination.

C. Limites et tendances actuelles

i. Limite de Shockley-Queisser et stratégies

L'efficacité maximale théorique d'une cellule solaire à jonction unique est définie par la limite de Shockley-Queisser. Cette limite théorique calculée la première fois en 1961 par William Shockley et Hans-Joachim Queisser[25], définie pour les cellules à une seule composante qui absorbe la lumière, situe l'efficacité maximale d'une cellule aux alentours de 30% et correspond à un semi-conducteur dont le gap est optimal à 1.1eV. Cette estimation dans un modèle simple, utilise différents facteurs : le spectre solaire est approximé par un spectre de radiation d'un corps noir d'une température de 6000K, elle prend en compte les taux de recombinaisons des charges photogénérées et les effets de pertes spectrales. Ces pertes se décomposent en deux sources, à savoir les pertes dues à la partie du spectre non absorbée (environ 19% de la puissance disponible se trouve sous 1.1eV) et l'énergie perdue lorsqu'un électron est promu au-dessus de la bande de conduction ($hv > E_G$) et qu'il thermalise jusqu'à la CB, perdant ainsi sont surplus d'énergie. Ces limitations sont donc directement associées au gap des matériaux, et à la capacité de la cellule à séparer les charges en évitant leur recombinaison, qui dépendent donc de l'alignement des différents niveaux d'énergie des matériaux. Un calcul plus précis a ensuite été réalisé [26] qui utilise le spectre solaire AM1.5G sur des cellules qui possèdent une surface réfléchissante à l'arrière de la cellule, et situe la limite maximale d'efficacité à 33.7% pour un gap optimal de 1.34eV. A titre d'indication, les panneaux solaires à base de Silicium monocristallin actuellement dans le commerce atteigne une efficacité d'environ 25%[27]. Différentes stratégies sont étudiées afin de palier à cette limité intrinsèque dont est présenté ici une liste non exhaustive :

- Les cellules multi-jonctions ou cellules tandems : elles consistent en l'utilisation de plusieurs jonctions P-N dans une même cellule, dans lesquelles des semi-conducteurs de gap différents sont utilisés pour absorber des parties différentes du spectre solaire.
- Les concentrateurs : ce sont des éléments optiques qui sont ajoutés sur les cellules, tels que des lentilles ou des miroirs, afin de concentrer la quantité de lumière qui arrive dans la cellule.
- La capture du surplus d'énergie porté par les électrons qui sont photogénérés bien au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur. En effet, dans ce cas, l'électron qui est promu en haut de la bande de conduction va se désexciter vers le bas de la bande de conduction et perdre cette énergie supplémentaire sous forme de pertes thermiques la plupart du temps. Cette énergie n'est pas récupérée par la cellule, or ce processus est présent pour toute la partie du spectre strictement supérieure à l'énergie du gap du matériau ($hv > E_G$) qui, pour un matériau ayant par exemple un gap à 1.1eV, représente une grande partie de puissance perdue. Récupérer ce surplus d'énergie est donc un enjeu important. C'est un des points explorés notamment dans les nanocristaux à confinement quantique (Quantum Dots, QD) pour la raison qui suit.

- La génération multiple d'excitons (MEG). Dans les matériaux tels que les QD ou les nanostructures, lorsque l'énergie de photon est bien supérieure au gap, il existe le processus de génération multiple d'excitons qui consiste à ce que le surplus d'énergie génère directement une ou plusieurs autre(s) paire(s) électron-trou. Ce processus a été découvert la première fois dans des QD de PbSe en 2004[28] et a également été démontré dans des nanotubes de carbone en 2010[29] montrant alors une efficacité de génération de paires électron-trou de 130% par photon. L'exploitation du principe de MEG est prometteur dans l'obtention de cellules à haute efficacité[30].

La limité théorique est alors repoussée à 68.7% d'efficacité pour les cellules tandems et même jusqu'à 86.8% lorsque les concentrateurs sont ajoutés[31]. En revanche, les efficacité des cellules en laboratoire restent encore majoritairement en dessous de la limite de Shockley-Queisser, comme démontré Figure 13 où l'efficacité des différentes technologies actuelles y est comparé à la limite théorique[32].

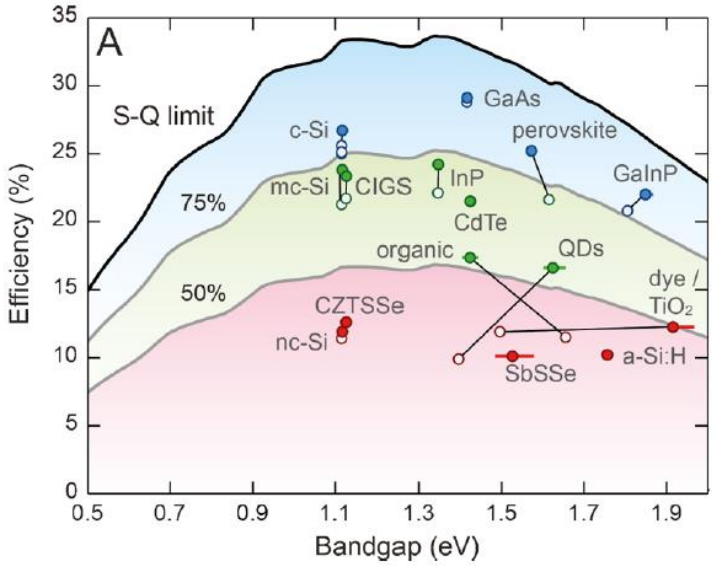

Figure 13: Efficacité record des différentes technologies de cellules solaires en fonction de leur energie de gap et en comparaison à la limite de Shockley-Queisser [32].

ii. Les générations de cellules solaires

Les recherches actuelles sur les cellules solaires s'articulent autour de multiples technologies. Ces différentes technologies photovoltaïques peuvent être regroupées en différentes générations en fonction du ou des matériaux semi-conducteur(s) utilisé(s) et des technologies sous-jacentes :

- Les cellules à base de Silicium (monocristallin ou polycristallin)[33], [34]
- Les cellules à base de GaAs[35], [36]
- Les cellules à couches minces : Les cellules CIGS (Cuivre, Indium, Gallium, Sélénium), CdTe ou encore au silicium amorphe a-Si:H[37]–[40].
- Les technologies émergentes : Cellules organiques et hybrides[41], [42], Cellules pérovskite[43]–[46] et Quantum Dots[47]–[49].
- Les cellules à jonctions multiples (tandems) qui combinent plusieurs couches actives[50], [51].

L'évolution de l'efficacité des cellules solaires en laboratoire correspondant aux différentes technologies est présentée Figure 14 (page suivante). Les objectifs de recherche sont l'amélioration des performances ainsi que la réduction des coûts de production. Les technologies émergentes,

apparues depuis une vingtaine d'années, s'inscrivent bien dans cette problématique : l'utilisation de matériaux abondants et peu couteux, la simplicité de production et la rapide augmentation dans le temps de l'efficacité des cellules ainsi que la possibilité de les intégrer dans des modules à grande échelle par des techniques simples comme le roll-to-roll ou le doctor-blade, ainsi que la compatibilité avec les nouveaux schémas d'intégration du photovoltaïque tels que les panneaux flexibles ou transparents, sont des points importants qui rendent ces technologies émergentes attrayantes.

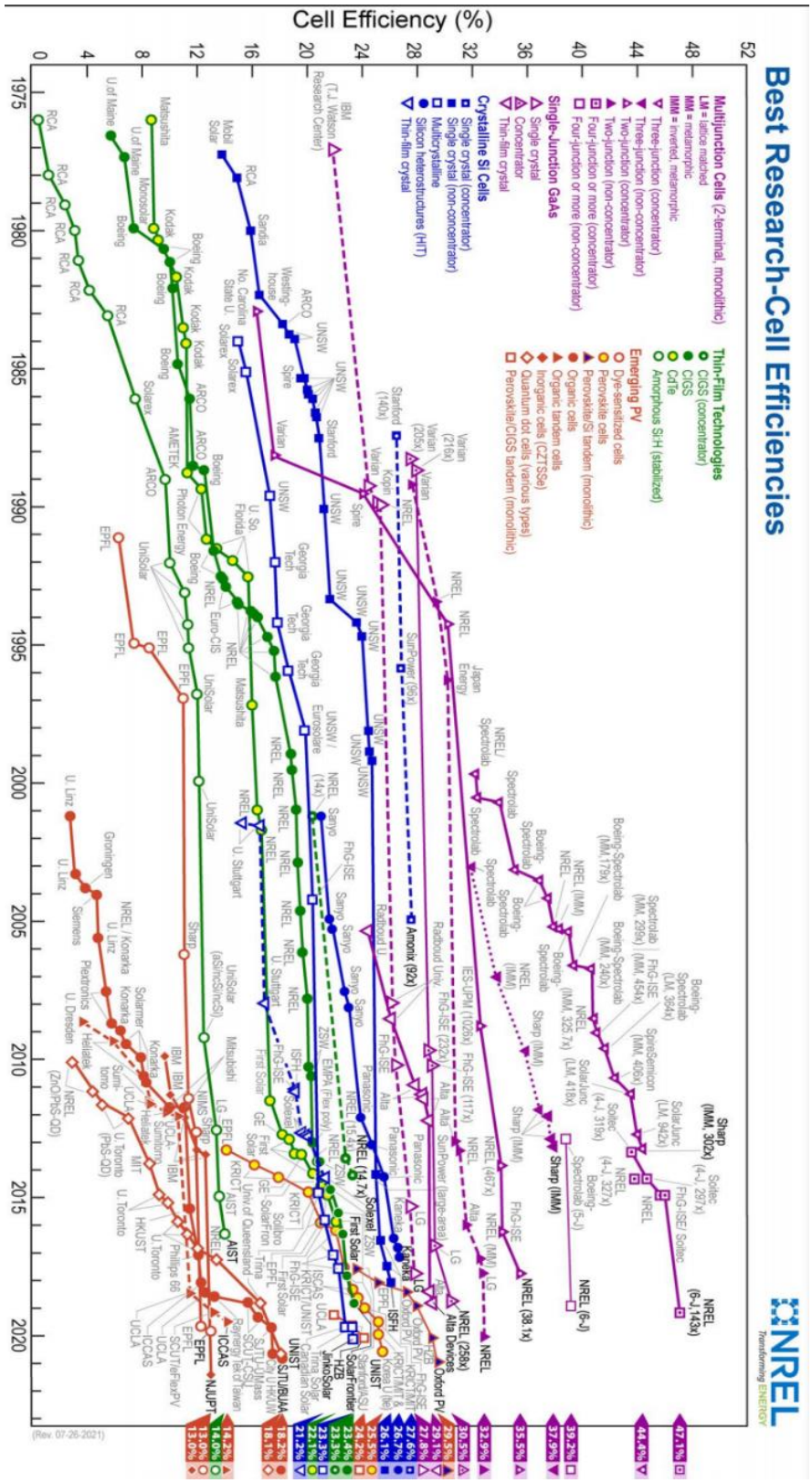

Figure 14: Graphique de l'efficacité certifiée des cellules solaires en fonction des différentes technologies de 1976 à aujourd'hui.

D. Surfaces et interfaces dans les cellules solaires

i. Architectures des cellules solaires

De manière générale, les cellules solaires actuelles comportent de multiples couches de différents matériaux aux propriétés spécifiques dont le but est d'optimiser l'efficacité de conversion de la lumière en puissance électrique. Le principe général de fonctionnement et le rôle des différentes couches sont présentés en Figure 15(a). Ce schéma présente l'alignement des niveaux d'énergie dans une cellule en fonctionnement. Le matériau actif au cœur de la cellule, et dont le rôle et de

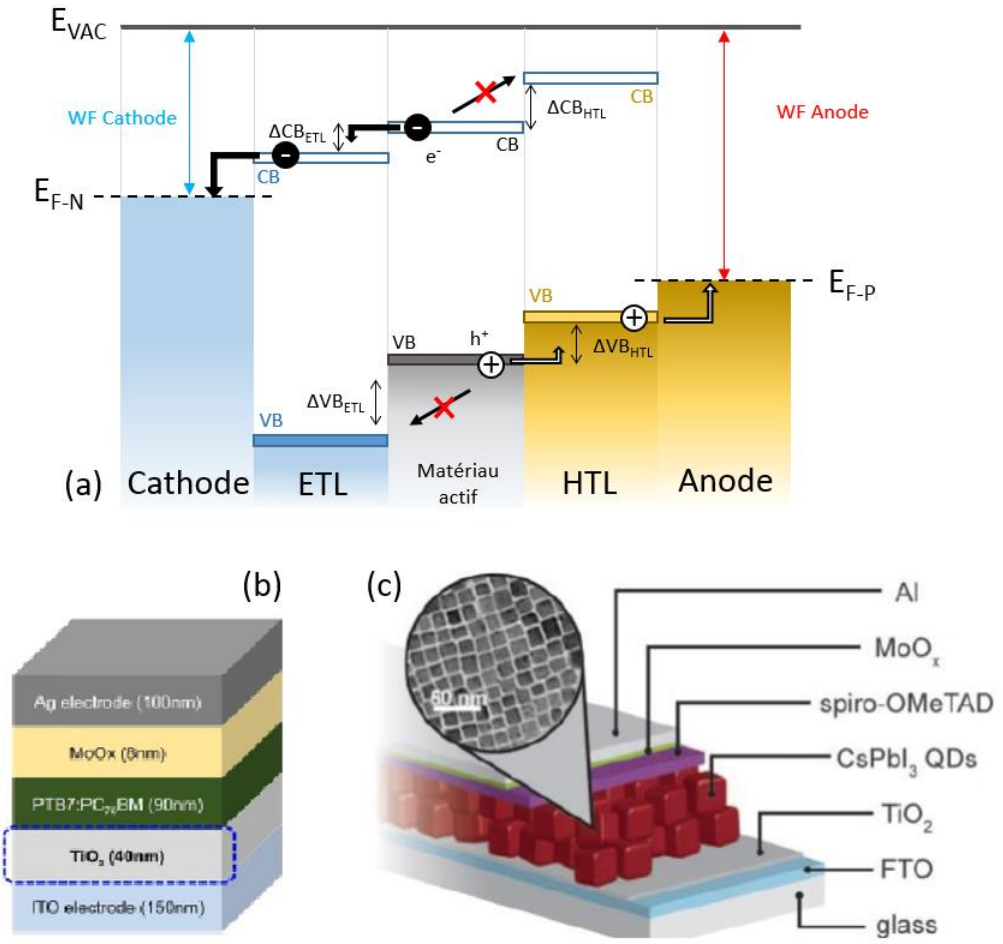

Figure 15: (a) principe de fonctionnement d'une cellule solaire, l'extraction des charges photogénérées par les couches de transport selectives est indiquée. Deux architectures de cellules solaires des technologies émergentes : en (a) Cellule Organique [53] et (b) Cellule à base de nanocristaux de Pérovskite [54].

photogénérer les charges par absorption du spectre solaire, se retrouve entre deux couches dénotées ETL et HTL sur la Figure 15(a). Ces couches correspondent respectivement à la couche de transport d'électrons (ETL) et la couche de transport de trous (HTL). Le rôle de chacune de ces couches est double : la couche de transport des trous permet à la fois d'extraire les trous vers l'anode et également d'empêcher les électrons d'y être extraits (et inversement pour la couche de transport d'électrons). En effet, dans ce cas, la différence d'énergie entre les bandes de valence du matériau actif et de la couche HTL, notée ΔVB_{HTL}, est favorable à l'extraction des trous, tandis que la différence d'énergie ΔCB_{ETL} est favorable à l'extraction des électrons. Ainsi, réduire les valeurs de ΔVB_{HTL} et de ΔCB_{ETL} permet de maximiser la tension de circuit ouvert de la cellule, qui est dans ce cas mesuré comme la différence de potentiel entre les quasi niveaux de Fermi $E_{F\text{-}P}$ et $E_{F\text{-}N}$. De plus, la différence d'énergie entre les bandes

de conduction du matériau actif et de la couche de transport de trous, notée ΔCB_{HTL}, est défavorable au transport des électrons vers l'anode (respectivement ΔVB_{ETL} pour le transport des trous vers la cathode). La présence des barrières de potentiel ΔCB_{HTL} et ΔVB_{ETL} permet la réduction des courants de fuite dans la cellule, et ainsi de maximiser J_{SC} et également d'empêcher des recombinaisons non désirées aux électrodes, qui réduisent V_{OC}. De manière générale, pour posséder ces propriétés, les couches de transport sont des semi-conducteurs dont l'énergie de gap est plus grande que celle du matériau actif. Les couches de transport de trous consistent généralement en un semi-conducteur à grand travail de sortie, entre 4 et 7 eV, tel que MoO_3[24] ou spiro-OMeTAD[52] tandis que les couches de transports d'électrons ont un travail de sortie faible, comme TiO_2[24]. Ainsi, la présence des couches de transport permet de favoriser la séparation des charges et une extraction sélective efficace vers les électrodes, et permet ainsi de réduire les recombinaisons et les courants de fuite dans la cellule. Le schéma présenté en Figure 15(a) reste cependant une représentation simple, dans laquelle les niveaux de vide sont alignés, ce qui n'est pas forcément le cas dans les systèmes réels. Les aspects liés aux potentiels aux interfaces ainsi que le rôle joué par les défauts, seront expliqué par la suite. En Figure 15(b) est présenté une architecture[53] de cellule solaire organique dont la couche absorbante est une couche moléculaire de PTB7 :$PC_{70}BM$ comprise entre des couches de transports d'électrons (TiO_x) et de trous (MoO_x)[53]. Une cellule semblable est présentée Figure 15(c) cette fois-ci ayant pour matériau absorbant une couche de nanocristaux semi-conducteurs de pérovskite halogénées[54]. De multiples architectures sont étudiées et diffèrent tant par le nombre de couches que par les matériaux utilisés et les traitements qu'ils ont subis. Ainsi, l'efficacité d'une cellule solaire dépend de multiples facteurs, tant au niveau des propriétés des matériaux utilisés que des interfaces entre les différentes couches, mais également par leur stabilité dans le temps et dans des conditions d'utilisation (exposition à l'air et l'humidité ambiante, et température pouvant aller jusqu'à 80°C sous le soleil). Ces propriétés doivent être optimisées pour extraire au maximum les charges photogénérées. L'optimisation de l'adéquation entre deux couches adjacentes dans un dispositif s'articule autour de deux aspects : la connaissance des propriétés des surfaces des matériaux et leur évolution ou modifications lorsque deux matériaux différents sont mis en contact, à l'interface.

ii. Les propriétés de surfaces des matériaux

Comme exposé plus haut, les propriétés électroniques d'un semi-conducteur (ou de tout matériau de manière générale) sont dictées par l'arrangement périodique des atomes qui le constituent. La surface d'un matériau, définie ici comme la région séparant le cœur du matériau et le vide, représente une rupture de cette périodicité, tout comme les défauts dans la structure. Les atomes à la surface du matériau, de par cette césure de la structure cristalline, présentent des liaisons dites « pendantes » qui correspondent à une valence non satisfaite des liaisons. Une représentation de ces liaisons pendantes est proposée Figure 16(a) pour le Silicium[55]. Ces liaisons pendantes, étant par nature réactives, peuvent être compensées à l'aide de différents processus et ce notamment à travers une relaxation et/ou reconstruction de la surface, autrement dit, à un réarrangement de la disposition des atomes de surfaces et/ou une modification de la configuration des liaisons chimiques entres atomes, ou encore peuvent être saturés par l'adsorption d'atomes à la surface, tels que des impuretés. Ces processus correspondent à un changement de structure et donnent donc lieu à l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie propres à la surface que l'on retrouve généralement dans le gap du semi-conducteur et à une redistribution des charges entre le cœur du matériau et sa surface. En effet, la présence d'états à la surface induit un déséquilibre entre les charges dans le volume du matériau et la surface, ainsi, la condition d'équilibre est atteinte lorsque les charges du volume se redistribuent vers la surface pour compenser les états de surface. Cette redistribution des charges donne lieu à un déplacement des niveaux d'énergies à la surface pour les matériaux dopés, connu sous

le nom de courbure de bande. Par exemple, dans le cas de défaut à la surface d'un matériau dopé N, les électrons du volume se déplacent vers la surface pour compenser l'état de surface, ce qui mène à

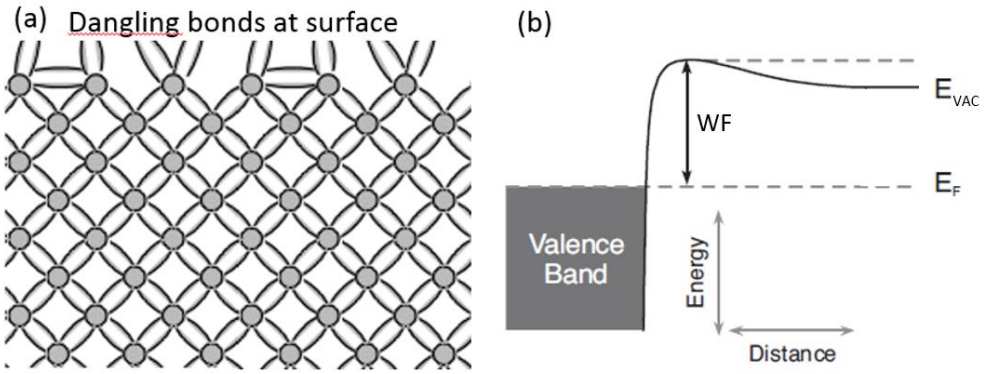

Figure 16: (a) représentation des liaisons pendantes à la surface du Silicium[55]. (b) illustration des niveaux d'energie à proximité de la surface d'un solide, indiquant le travail de sortie (Φ), le niveau de fermi (E_f) le niveau du vide (E_{VAC}), adapté de [58].

une réduction de l'énergie de liaison des niveaux proches de la surface. La Figure 17[56] est une représentation de ce phénomène qui prend pour hypothèse que l'état de surface formé est à moitié rempli par les électrons et centré au milieu du gap d'énergie du semi-conducteur[56]. En revanche, la nature des défauts à la surface et donc la position en énergie des états de surface, peut également induire un caractère N ou P dans un semi-conducteur intrinsèque et c'est ce que montrent par exemple Zu et al.[57] en mettant en évidence que la formation de Pb^0 à la surface de $MAPbI_{3-x}Cl_x$ est responsable du caractère N du matériau. Dans les systèmes réels, la surface est rarement parfaitement plane et continue, la présence d'ilots, d'agrégats ou de marches donnent également lieu à une différence du

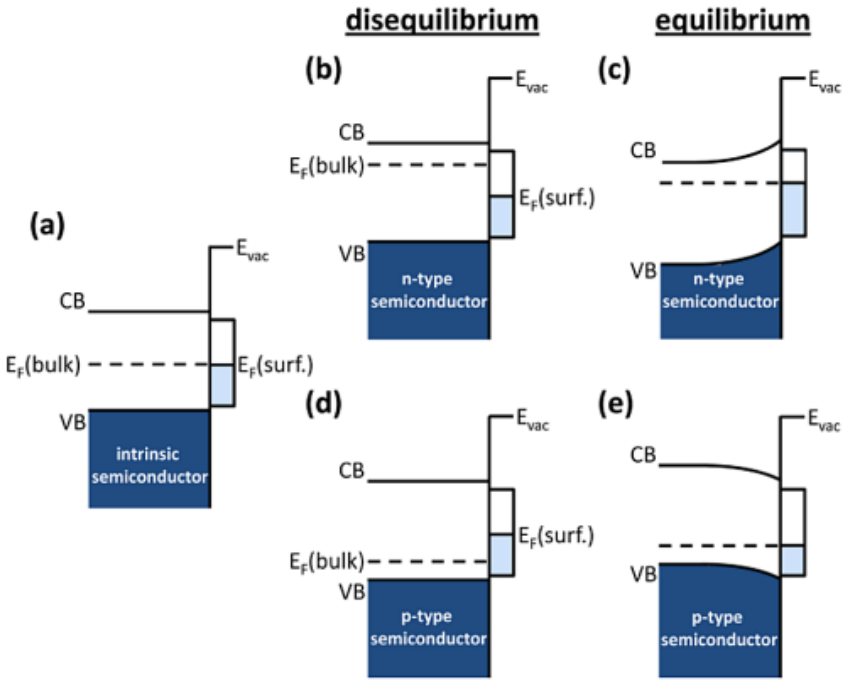

Figure 17 : Schéma des niveaux d'energie d'un semiconducteur avec des états à sa surface: (a) dans un semiconducteur intrinsèque, (b) déséquilibre et (c) équilibre entre le volume (bulk) d'un semiconducteur dopé N et sa surface et (d) déséquilibre et (e) équilibre entre le volume d'un semiconducteur dopé P et sa surface. Les conditions d'équilibre dans les semiconducteurs dopés mènent à une courbure des bandes d'energie [34].

paysage énergétique à la surface du matériau comparé à son volume, tout comme les défauts de structure ou l'adsorption de contaminants[56].

Par ailleurs, comme cela a été stipulé plus haut, la surface représente une barrière de potentiel pour les électrons du matériau, dont le haut de la barrière correspond au niveau du vide[58] et qui s'exprime à travers, entre autres, la valeur que prend le travail de sortie, voir Figure 16(b)[59]. Ainsi, différentes contributions liées à l'état de la surface du matériau vont moduler la valeur du travail de sortie. Parmi ces contributions se retrouve le dipôle de surface, qui correspond à la formation d'une double couche de charges à la surface associée au « débordement » de la densité électronique à la surface[60]. Cet effet, qui se retrouve à la surface des métaux[61], dépend de multiples facteurs. Cependant, ce dipôle de surface est dépendant de l'organisation des atomes à la surface et est à l'origine des différences de travaux de sorties observées sur les différentes facettes cristallines des métaux. C'est par exemple le cas pour le tungstène dont le travail de sortie associé aux faces cristallines (111) et (110) sont respectivement de 4.47eV et 5.25eV[58]. De manière générale, la valeur du travail de sortie étant liée au potentiel électrostatique à la surface du matériau, sa valeur varie avec l'organisation des atomes à la surface[62]. Des variations de travail de sortie sont par exemple rapportés pour les facettes TiO_2(100) et TiO_2(110) dont les WF sont respectivement de 4.13eV et 4.20eV[63]. De plus, l'adsorption de molécules à la surface modifie le travail de sortie[64]. Ces variations de potentiels peuvent être de l'ordre de grandeur de l'électron-volt. Pour exemple, le travail de sortie de l'or (matériau souvent utilisé comme contact électrique de par sa faible propension à être oxydé) prend pour valeur entre 4.4 et 4.7 eV lorsqu'exposé à l'atmosphère tandis que cette valeur est aux alentours de 5.0eV lorsqu'il est nettoyé sous UHV[22]. Enfin, le phénomène de courbure de bandes est aussi un facteur qui influe la valeur du travail de sortie puisqu'il correspond à un décalage en énergie de tous les niveaux induit par un changement du potentiel électrostatique à la surface du semi-conducteur. Enfin, de ces différents effets en résulte le fait que les défauts de structure cristalline,

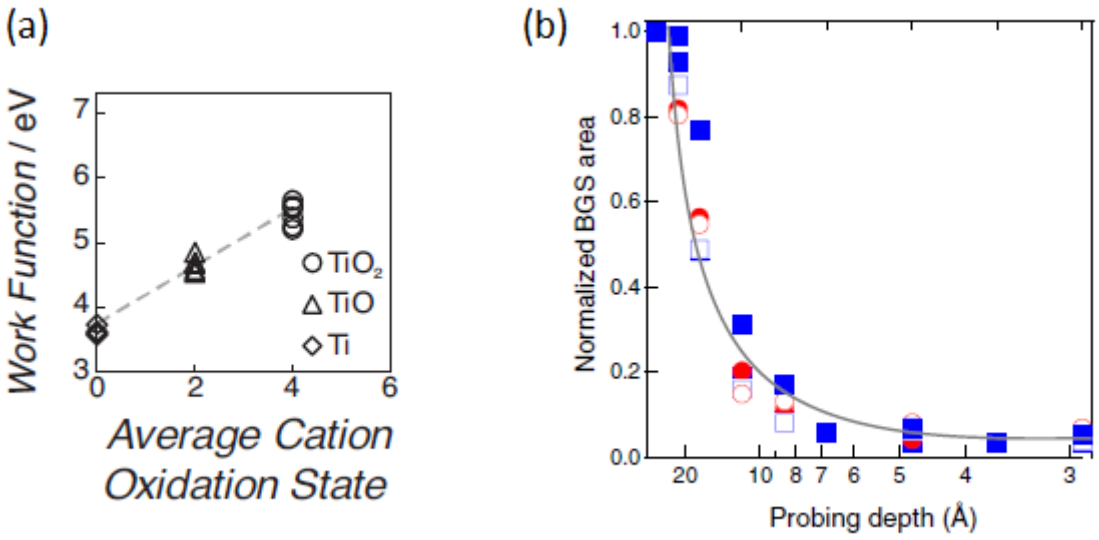

Figure 18 : (a) influence de la stoechiométrie de TiOx sur sont travail de sortie , adapté de[24]. (b) Intensité des états de défauts dans TiOx en fonction de la profondeur sondée, adapté de [65].

comme les lacunes d'atomes, influent le travail de sortie. C'est par exemple le cas des lacunes d'oxygène dans les structures des oxydes métalliques et de leur influence sur le travail de sortie, comme rapporté par Greiner et al.[24], [59] et illustré Figure 18(a). En l'occurrence, les études présentées par Greiner et al. ne sont pas restreintes à la surface des matériaux et rapportent l'influence de la stœchiométrie et de la présence de défauts dans la structure des oxydes sur le travail de sortie. Cependant, pour prendre l'exemple du dioxyde de titane, il est rapporté que la formation

des états de défauts liées aux lacunes d'oxygène et la présence d'atomes de Ti interstitiels dans la structure, sont trouvés dans la région proche de la surface[65]–[67].

Pour résumer, les différences de potentiel à la surface trouvent pour origines, de manière non exhaustive, la pureté du matériau (dopage), la structure cristallographique de la surface, sa morphologie (rugosité) et s'il y a ou non présence d'atomes de contamination adsorbés. Ainsi, les propriétés liées à la surface des matériaux vont être responsables en grande partie des propriétés aux interfaces entre les couches des dispositifs. Une description des principes généraux associées aux interfaces dans les cellules solaires est faite dans la partie suivante.

iii. Propriétés aux interfaces dans les dispositifs

Dans les cellules solaires (ou dans tout dispositif optoélectronique de manière générale) de multiples couches sont empilées, et il existe donc de multiples interfaces. Notamment des interfaces semi-conducteur/métal et semi-conducteur/semi-conducteur. L'interface est définie comme la région spatiale entre deux matériaux en contact qui peut être comprise virtuellement comme la mise en contact de la surface de ces deux matériaux. Lors de la mise en contact de deux matériaux, les différences de potentiels électrostatiques entre les surfaces dictent l'alignement des niveaux d'énergie entre les deux matériaux. En effet, cette mise en contact peut résulter en différent phénomènes tels que l'apparition d'une courbure de bande, de nouveaux états d'interfaces ou encore donner lieu à un dipôle d'interface supplémentaire. La différence de travail de sortie entre deux matériaux est un premier élément qui dicte l'alignement des niveaux d'énergie et la réorganisation des charges à travers l'interface, qui s'exprime à travers une courbure des bandes dans les matériaux. Cette courbure de bande correspond à une zone d'accumulation/déplétion des charges à l'interface qui correspond à la condition d'équilibre atteinte par l'alignement des niveaux de Fermi des matériaux. Un exemple de ce phénomène est présenté par le diagramme d'alignement des niveaux d'énergie à l'interface Alq3/CuPc[68], [69], Figure 19**,** où la courbure de bande à l'interface est mise en évidence.

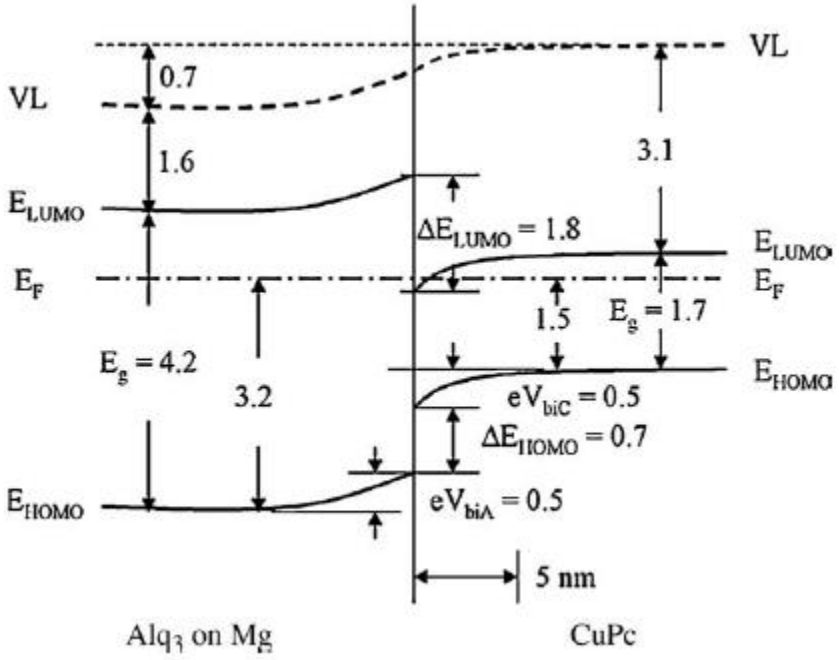

Figure 19 : Schéma de l'alignement des niveaux d'energie à la jonction CuPc/Alq3 qui montre la courbure de bande dans les matériaux à l'interface [68].

L'accumulation de charges à l'interface entre les couches correspond à un dipôle d'interface. La description des modifications du travail de sortie est incomplète dans le cas présenté ici. En effet, le dipôle qui existe à l'interface a pour origine, entre autres, le transfert de charges à l'interface, la redistribution des nuages électroniques ou encore la réactivité chimique aux interface[70]. Ainsi, les variations de travail de sortie observées aux interfaces qui dictent les propriétés d'extractions des charges, résultent de contributions liées à la fois à la redistribution des charges entre le volume des matériaux et l'interface (la courbure de bande) et la valeur du dipôle formé à l'interface, qui résulte elle du réarrangement des charges à travers l'interface. Afin d'illustrer ces considérations, l'étude de l'interface MoO_3/Cobalt rapportée par Wang et al.[71] montre les mesures réalisées par photoémission de la valeur du travail de sortie et du maximum de la bande de valence au cours du dépôt de MoO_3 sur Co. L'évolution de l'énergie de liaison de la bande de valence permet de déduire la courbure de bande dans MoO_3 tandis que la valeur du dipôle d'interface est déduite en retirant la contribution de la courbure de bande au travail de sortie mesuré, voir Figure 20. La valeur du dipôle qui se forme à l'interface les courbures de bandes induites dans les matériaux impactent donc dans les dispositifs la capacité d'une interface à séparer et extraire les charges.

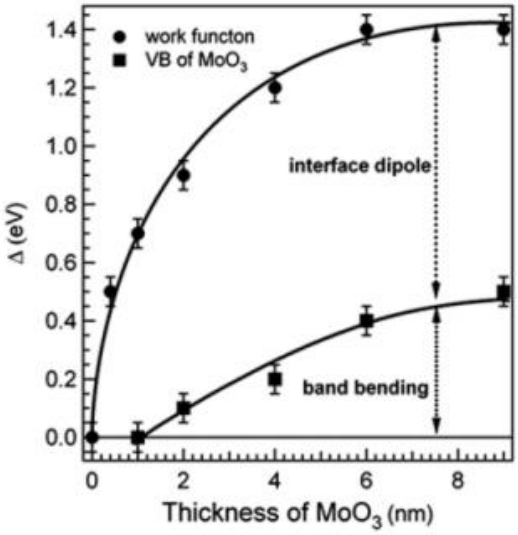

Figure 20 : Evolution du travail de sortie et de la courbure de bande de MoO3 (mesurée par l'energie de liaison de la bande de valence) en fonction de l'épaisseur de MoO3 déposé sur Co. Wang et al.

En revanche, comme cela a été introduit plus haut, le contact direct entre le matériau actif d'une cellule solaire et les électrodes mène généralement à une capacité limitée de séparation des charges[24], [72]. En effet, le matériau actif des cellules solaires possède généralement un gap d'énergie faible afin d'absorber le maximum du spectre lumineux, et résulte en une proximité en énergie de la VB et de la CB au niveau de fermi du contact métallique. Cette proximité des niveaux d'énergie ne permet pas une séparation efficace des charges et mène à des courants de fuites et une augmentation du taux de recombinaison des charges, qui sont au détriment des performances des cellules[24]. Ainsi, des couches de transport sélectives sont introduites entre le matériau actif et les électrodes. Par exemple, la Figure 21 illustre l'impact de l'insertion d'une couche de transport de trous entre une couche de pérovskite et une électrode d'or, sur la dynamique des charges[72]. Comme illustré Figure 21(b), la mise en contact directe entre la couche de pérovskite et l'électrode d'or ne permet pas une séparation efficace des charges. L'insertion d'une couche de spiro-OMeTAD entre la couche de pérovskite et la couche d'Au permet d'induire une courbure de bande plus prononcée dans la couche de pérovskite et ainsi, permet par l'alignement des VB, l'extraction des trous vers l'électrode tandis que la différence d'énergie des CB empêche les électrons d'être transférés vers la couche d'or.

L'ajout de la couche HTL résulte ici en une meilleure séparation des charges dans le matériau actif, et également réduit les courants de fuite et les recombinaisons des charges[72], [73].

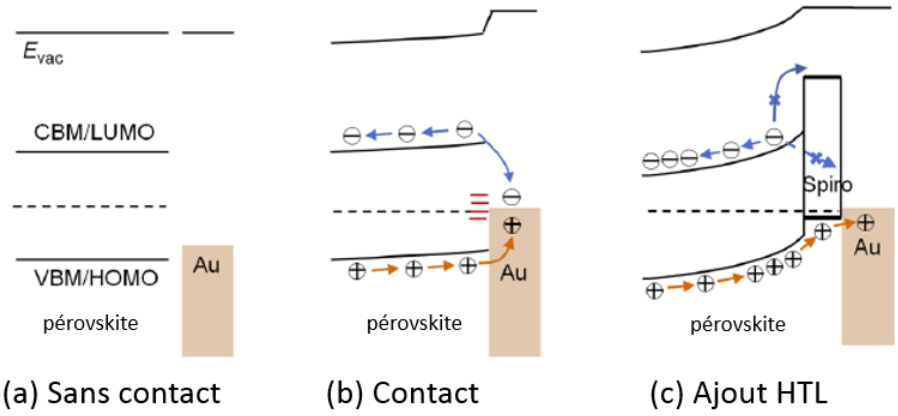

Figure 21 : Alignement des niveaux d'energie entre une couche de pérovskite et une électrode d'or. (a) avant contact, (b) en contact et (c) avec une couche de transport de trous de spiro-OMeTAD entre la couche de pérovskite et l'electrode Au. Adapté de [72].

De multiples facteurs influent sur l'alignement des niveaux d'énergies aux interfaces et c'est notamment le cas des états de défauts dans les matériaux. L'utilisation de MoO_3 comme couche de transport de trous dans les cellules solaires est une illustration frappante de l'impact que peuvent avoir les défauts sur les propriétés d'interfaces. En effet, MoO_3 est un semi-conducteur à grand travail de sortie (entre 5 et 7eV selon la stœchiométrie[59]) qui présente souvent un caractère de type N. Des défauts de structures sont généralement présents dans les oxydes métalliques, et sont associés notamment aux lacunes d'oxygène rendant la composition des couches sous-stœchiométrique, comme MoO_{3-x}[24], [59]. La présence de ces défauts se traduit par l'existence d'états dans le gap de MoO_{3-x}. Lors de la mise en contact de MoO_{3-x} avec un autre semi-conducteur, la présence de ces états de défauts induit un transfert d'électron vers MoO_{3-x} et induit ainsi, un fort caractère P à l'interface dans l'autre matériau. Le fort travail de sortie de MoO_{3-x} et le caractère P induit dans la couche active où sont photogénérées les charges favorisent l'extraction des trous dans la couche de MoO_{3-x}. Ce résultat, dont le principe est illustré en Figure 22, a notamment pu être rapporté aux interfaces MoO_3/C_{60}[74], MoO_3/α-NPD[75], MoO_3/P3HT:PCBM[76] et $MoO_3/MAPbI_3$[77].

De plus, de nouveaux états peuvent être formés lors de la mise en contact de deux matériaux, notamment à travers la formation de nouvelles espèces chimiques par réactivité entre les matériaux. C'est ce qui a pu être rapporté par exemple, à l'interface $MAPbI_{3-x}Cl_x/MoO_3$ par Liao et al.[78] où les auteurs montrent la formation d'espèces chimiques telles que PbI_2, MoO_2, et $PbMoO_4$, entre autres, par réactivité entre ces deux couches. La réactivité entre les couches peut donner lieu à de nouveaux états d'interface qui peuvent agir comme états de pièges ou des centres de recombinaison de charges, qui diminuent les performances des cellules solaires.

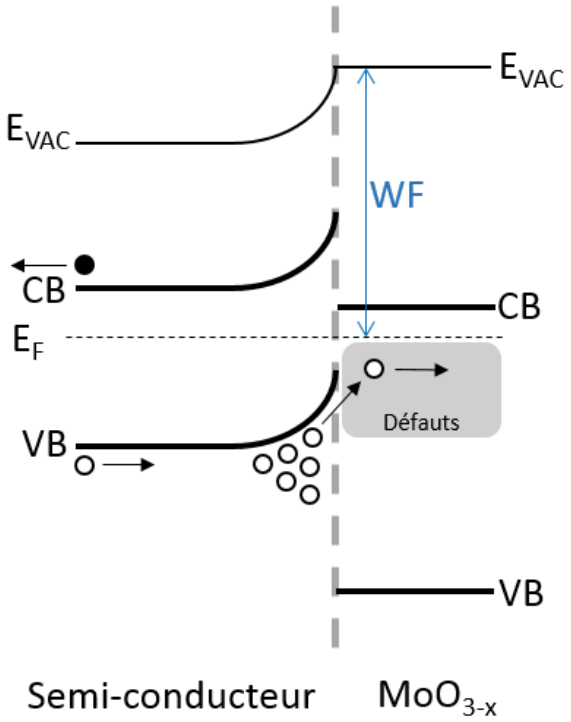

Figure 22 : Illustration de l'alignement des niveaux d'energie entre une couche active de cellule solaire et une couche de transport de trous, MoO_{3-x}. La mise en contact des couches induit un transfert d'electrons de la couche active vers les états de défaut dans le gap de MoO_{3-x} qui résulte également en un caractère P dans la couche active à l'interface. Une fois que l'état d'équilibre est atteint, la couche de MoO_{3-x} permet alors le transport des trous photogénérés dans la couche active à travers les états de défaut dans le gap qui se situent proche de la bande de conduction.

Enfin, la stabilité des propriétés entre les différentes couches au sein d'une cellule solaire est une problématique très présente dans les cellules organiques et pérovskites[79], [80]. En effet, les propriétés des cellules doivent être stables dans le temps et face aux conditions d'utilisation des cellules solaires, à savoir une exposition à l'air (0_2 et humidité) et aux rayons UV, ainsi que des températures pouvant atteindre 80°C dans les cellules. Les matériaux et leurs interfaces dans les cellules solaires organiques et pérovskites présentent une sensibilité accrue à ces facteurs. Par exemple, les pérovskites comme $MAPbI_3$ montrent une dégradation lorsqu'exposées à l'humidité qui mène à des produits comme PbI_2, CH_3NH_3 et I_2[80], ainsi l'utilisation d'une couche de contact de PEDOT:PSS, couche hygroscopique, peut poser problème dans les dispositifs[80], [81]. Li et al. rapportent également par exemple, une dégradation de l'interface entre $MAPbI_{3-x}Cl_x$ et TiO_2 sous UV qui semble liée à l'activité photocatalytique de TiO_2 sous UV[82]. Ou encore, dans les cellules organiques, l'oxygène et une température de 80°C mènent à une polymérisation de C_{60}[83]. La température peut également être à l'origine de délamination ou encore de changements de phase cristalline des matériaux ou d'agrégation [84].

Ainsi, le rôle des surfaces et des interfaces dans les cellules solaires est primordial et un intérêt particulier doit leur être porté afin d'obtenir des performances optimales. Le but de ce travail de thèse a été de mettre en évidence les propriétés électroniques aux interfaces dans différentes cellules solaires de technologies émergentes. Les études réalisées sur deux systèmes sont présentées : la première étude s'intéresse aux propriétés électroniques des couches minces d'oxyde de titane qui sont utilisées comme couche de transport d'électrons dans les cellules solaires organiques et pérovskites. Cette étude consiste en l'utilisation de différentes techniques de mesures pour révéler l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface TiO_2/C_{70} (molécule organique) et mettre en évidence le caractère

favorable à l'extraction des électrons des couches de TiO_2. La deuxième étude porte sur l'intégration de nanocristaux de pérovskites halogénées (PNC) dans les cellules solaires. Différentes mesures sont réalisées pour caractériser les PNC et permettent de reconstruire un schéma des niveaux d'énergies dans le matériau. Les propriétés à l'interface entre les PNC et des couches de transport, MoO_3 (HTL) et TiO_2 (ETL) sont présentées et permettent de mettre en évidence le caractère favorable à l'extraction des électrons par la couche ETL et des trous par la couche HTL. Les aspects de dynamique des charges aux interfaces sont également explorées. Le travail de cette thèse est articulé autour de la compréhension de l'origine du caractère favorable ou défavorable d'interfaces à l'extraction des charges, dans les cellules solaires de nouvelle génération. Ces études s'appuient majoritairement sur l'utilisation des techniques de photoémissions, qui permettent de mesurer et quantifier, entre autres, les différents niveaux d'énergies dans les matériaux ainsi que la nature chimique des surfaces et leurs évolutions aux interfaces. Une description des différentes techniques de mesures utilisées pour quantifier les propriétés optoélectroniques des matériaux et ainsi comprendre le comportement des charges aux interfaces, est proposée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II : Théorie et méthodes expérimentales

Une description des différentes techniques utilisées au cours de mon travail de thèse et des concepts qui y sont liés, est donnée dans cette partie. La spectroscopie de photoélectrons est présentée dans une première partie, le principe au cœur de la mesure, les aspects théoriques, les aspects techniques et l'analyse de données sont introduits. Dans une deuxième partie, les spécificités du rayonnement synchrotron sont décrites ainsi que les techniques particulières qui ont été utilisées pour les études présentées dans cette thèse, à savoir, la photoémission résonante (RESPES) et le Photovoltage de surface résolu en temps (TR-SPV). Enfin, les aspects liés à l'ultravide et son utilisation en sciences des surfaces ainsi que les techniques complémentaires utilisées, sont expliqués.

A. Spectroscopie de photoélectrons (PES)

i. Principe et utilisation en science des surfaces et des interfaces

La spectroscopie photoelectronique ou de photoémission (PES) est une technique qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur les matériaux, comme leur structure électronique et leur composition chimique. Cette technique se base sur le principe photoélectrique, expliqué par A.Einstein, qui stipule que l'absorption d'un photon d'énergie suffisante par un matériau en éjecte un électron.

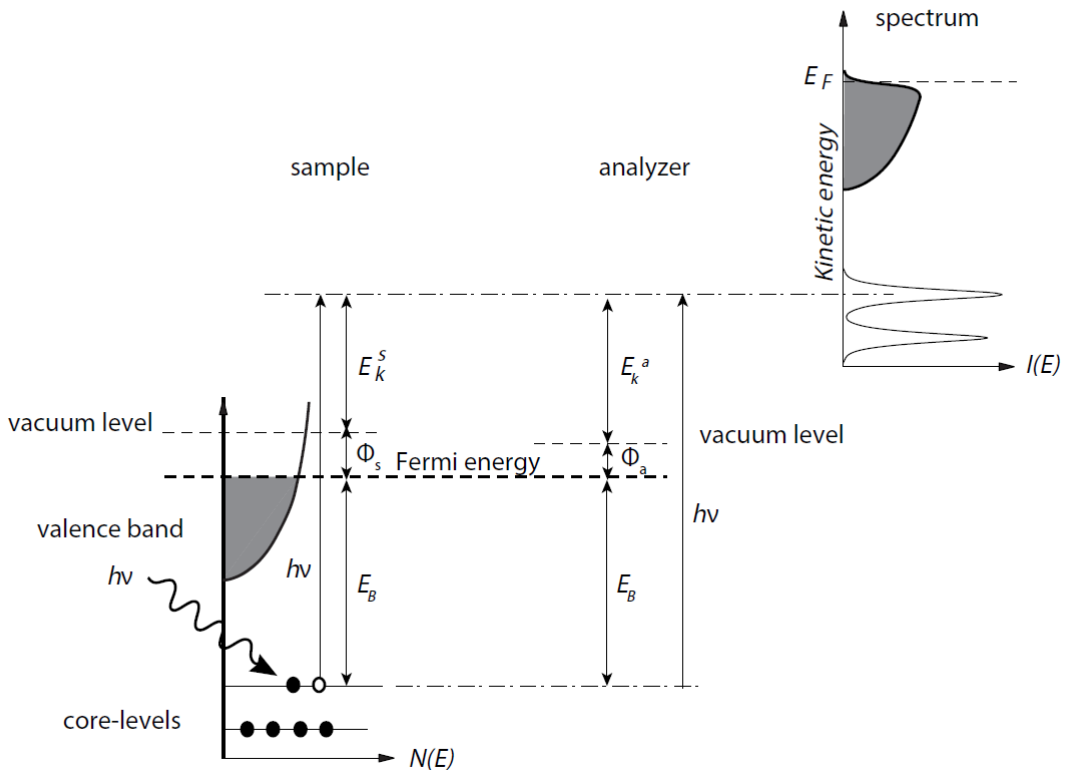

Figure 23 : Figure du principe de mesure de spectroscopie photoélectronique, on y voit la structure des niveaux electroniques de l'échantillon à gauche, celle du détecteur au milieu et le spectre produit à droite [85].

La technique de PES consiste en une analyse de la dispersion en énergie de ces électrons. Lorsque l'énergie d'un photon, hv, est suffisante pour éjecter un électron du matériau, l'énergie cinétique de cet électron, E_k, est lié à l'énergie de photon par la relation suivante :

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_{échantillon}$$

Où E_B correspond à l'énergie de liaison de l'électron dans le matériau référé au niveau de fermi. $\Phi_{échantillon}$ est le travail de sortie de l'échantillon, il correspond à la barrière de potentiel entre le niveau de fermi et le vide de sorte que $E_B + \Phi_{échantillon}$ corresponde à l'énergie de photon nécessaire et minimale pour éjecter l'électron du matériau. Les électrons dont l'énergie cinétique est suffisante sont ensuite dispersés en énergie et collectés, donnant des spectres d'intensité en fonction de l'énergie cinétique. Le principe de mesure est résumé en Figure 23[85]. Différentes gammes d'énergie de photon peuvent être utilisées pour sonder la matière en photoémission, le terme spectroscopie photoelectronique X (XPS) sera employé pour hv > 150eV environ et le terme spectroscopie photoelectronique UV (UPS) pour hv < 150eV. Toutes deux permettent d'obtenir des informations différentes et complémentaires sur l'échantillon, notamment par les niveaux que l'on peut sonder ainsi que par les différences de profondeurs sondées de l'échantillon. En effet, de manière simplifiée, l'intensité du signal mesuré est proportionnelle à plusieurs facteurs :

$$I = JN\sigma\lambda K$$

Où J correspond au flux de photons incident, N la densité atomique dans la zone sondée, σ est la section efficace de photoémission à énergie donnée, λ correspond au libre parcours moyen inélastique (IMFP) des électrons d'une énergie cinétique donnée, et K correspond aux facteurs géométriques de l'expérience (acceptance de l'analyser, et autres). La section efficace de photoémission à une énergie de photon donnée, représente la probabilité par unité de surface et de temps, que le photon puisse exciter un électron d'un état donné. Le libre parcours moyen inélastique indique la profondeur maximale à partir de laquelle un électron d'énergie cinétique donné peut s'échapper du matériau, et permet ainsi d'estimer la profondeur à laquelle l'échantillon est sondé[86]. Ce libre parcours moyen suit une courbe universelle présentée en Figure 24. Elle est déterminée par les interactions électron-électron et les interactions électron-phonon (pseudo-particules associées aux vibrations de la structure cristalline) et peut être séparée en trois parties[86], [87]. Le comportement de l'IMFP à faible énergie cinétique, représentée par la partie A de la Figure 24, est majoritairement dicté par les

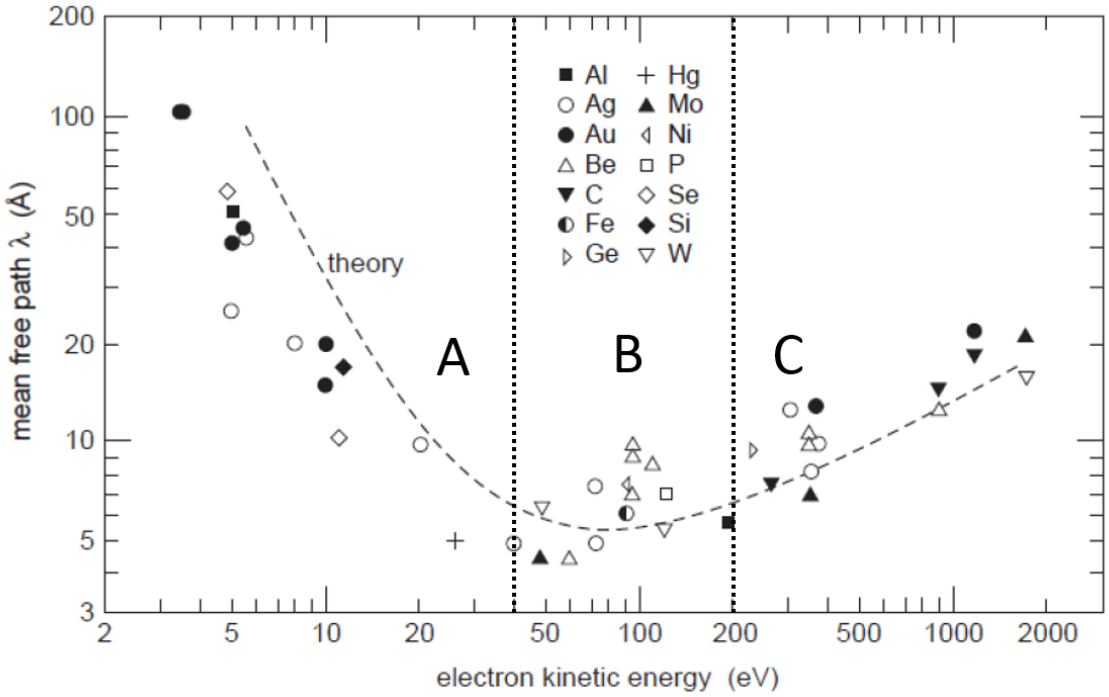

Figure 24: Courbe universelle du libre parcours moyen inélastique des electrons dans les solides. Quelques valeurs pour différents matériaux sont indiqué à titre d'exemple. La courbe est divisée en trois parties qui indiquent les différents régimes en fonction de l'energie cinétique des electrons. Adapté de [86].

interactions électron-phonon et les effets liés aux spécificités de chaque matériau deviennent importants en dessous de 10eV[86], régime d'énergie dans lequel les interaction electron-electron sont faibles. Lorsque l'énergie cinétique des électrons est bien plus grande que 10eV, les électrons des solides peuvent être approximés par un gaz d'électrons libres[86]. Dans ce régime, la valeur de l'IMFP peut alors être décrite en fonction de la densité électronique, qui se traduit par la distance moyenne entre les électrons, r_s, et qui est équivalente pour tous les matériaux en première approximation[86]. Ainsi, la valeur de λ suit la courbe :

$$\lambda^{-1} \approx \sqrt{3}\frac{a_0 R}{E_K} r_s^{\frac{3}{2}} ln\left[\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{E_K}{R} r_s^2\right]$$

Où a_0 = 0.529Å est le rayon de Bohr, R = 13.6 eV, où R est la constante de Rydberg et E_K est l'énergie cinétique de l'électron. Les interactions électron-électron donnent lieu au régime intermédiaire, indiqué par la partie B de la Figure 24, où la valeur de l'IMFP est minimum et ne varie que peu, ainsi qu'au régime à haute énergie, indiqué par la partie C de la Figure 24. Entre 20eV et 1000eV, la gamme de profondeur sondée est estimée entre quelques angströms et quelques nanomètres. Ainsi, la spectroscopie de photoélectrons est une technique extrêmement efficace pour l'étude de la surface et des interfaces des matériaux. La détection d'électrons d'énergie cinétique de 50eV permet de sonder une épaisseur d'environ 0.5nm et ainsi d'être extrêmement sensible à la surface, en revanche, des énergies cinétiques de quelques keV permettent de sonder des interfaces enterrées. Une description théorique est donnée dans la sous-section suivante.

ii. Aspects théoriques

Le photocourant mesuré en PES résulte de l'excitation d'un électron dans un système à N électrons, dont l'état initial i et de fonction d'onde Ψ_i vers un état final f de fonction d'onde Ψ_f, résultant de l'absorption d'un photon de potentiel vecteur **A**. Le processus est résumé Figure 25, le

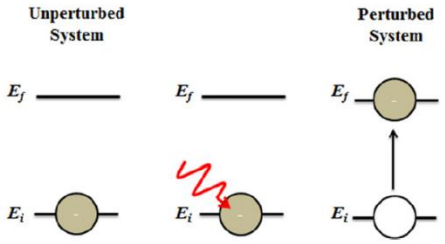

Figure 25: Représentation du processus de photoemission pour un système à N electrons, l'état initial à gauche subit une perturbation correspondant à l'absorption d'un photon et résultant en son ejection dans l'état final, à droite. Le principe de PES est de mesurer l'état final pour comprendre l'état initial, tous deux connectés par la perturbation.

principe de PES consiste à mesurer l'état final pour comprendre l'état initial, tous deux connectés par la perturbation introduite par le photon. Dans cette vision, la probabilité de transition par unité de temps, W_{if}, est dictée par la règle d'or de Fermi [86]:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \Psi_f | A | \Psi_i \rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Où $\left|\langle \Psi_f | A | \Psi_i \rangle\right|^2$ représente les éléments de la matrice de transition, et la fonction de Dirac assure la conservation d'énergie au cours du processus, avec E_f et E_i l'énergie du système dans l'état final et initial, respectivement et hv l'énergie du photon. L'opérateur Δ, est la perturbation électromagnétique

correspondant à l'absorption du photon, considérée comme faible. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, cette perturbation s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta = \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p}$$

où **A** représente le potentiel vecteur associé au champ électromagnétique et **p** l'opérateur de quantité de mouvement de l'électron. Cette approche néglige les effets d'interaction electron-electron, mais reste raisonnable pour des matériaux à faibles corrélations. En effet, dans cette vision, pour un système à N électrons, le théorème de Koopman permet de relier l'énergie cinétique de l'électron à son énergie de liaison (équation 1). Dans ce cadre, la perturbation n'excite qu'un seul des N électrons. La fonction d'onde de l'état initial peut être exprimée comme le produit de l'orbitale $\Phi_{i,k}$ depuis laquelle l'électron est excité est la fonction d'onde des (N-1) électrons restant $\Psi^k_{i,restants}(N-1)$:

$$\Psi_i(N) = C\Phi_{i,k}\Psi^k_{i,restants}(N-1)$$

Où C antisymétrise la fonction d'onde correctement. De manière similaire, la fonction d'onde de l'état final dont l'électron photo éjecté à pour énergie cinétique E_{kin}, peut être exprimée :

$$\Psi_f(N) = C\Phi_{f,Ekin}\Psi^k_{f,restants}(N-1)$$

Les éléments de la matrice de transition deviennent alors le produit d'une perturbation à un électron et des N-1 électrons:

$$\langle\Psi_f(N)|\Delta|\Psi_i(N)\rangle = \langle\Phi_{f,Ekin}|\Delta|\Phi_{i,k}\rangle\langle\Psi^k_{f,restants}(N-1)|\Psi^k_{i,restants}(N-1)\rangle$$

Dans laquelle les N-1 électrons sont considérés comme non changés par la perturbation (approximation des orbitales gelées). On a donc dans ce cadre $\Psi^k_{f,restants}(N-1) = \Psi^k_{i,restants}(N-1)$. Autrement dit, cette approximation considère qu'après éjection de l'électron photo excité, les N-1 électrons restants dans le système ne « ressentent » pas le changement de potentiel au cours du processus. Ainsi la matrice de transition est une matrice à un seul électron. Cette approximation permet d'obtenir l'énergie de liaison de Koopman $E_{b,k} = -\varepsilon_k$ où ε_k correspond à l'énergie de l'orbitale k dont vient l'électron éjecté. Cette approximation est suffisante pour expliquer la composante principale de photoémission mais reste cependant limitée. En effet, des effets de l'état initial peuvent être observés. Ces effets de l'état initial sont aussi appelés « déviations chimiques » et s'explique par la différence d'énergie de liaison qui existe pour un électron en fonction de l'environnement de l'atome auquel il est lié (liaisons chimiques, degré d'oxydation, etc.). En effet, pour un électron d'une orbitale donnée dans un atome X, l'interaction coulombienne ressentie différera selon l'environnement et la nature du composé dans lequel se trouve l'atome X. à titre d'exemple les déviations d'énergie de liaison induites par les différences d'électronégativité des différents atomes de carbone dans une molécule, sont présentés Figure 26(a,b),et où est observé un décalage en énergie de 8eV d'un état du carbone en présence d'un ion F. Ou encore, les déviations induites par les différents degrés d'oxydations du molybdène dans les oxydes de molybdènes, Figure 26(c)[59], où peuvent être distingués les différentes composantes d'oxydations qui apparaissent en fonction de la température de recuit de l'échantillon. De plus, le système relaxe après l'excitation de l'électron, et engendre des signaux supplémentaires, appelés « effets d'état final », que l'on retrouvera autours du signal principal de photoémission[86]. La diversité des informations qu'il est possible d'obtenir rend la technique de PES un outil puissant dans l'élucidation des propriétés chimiques et électroniques des surfaces. Les aspects techniques ainsi que les méthodes d'analyse de données sont présentés dans la suite.

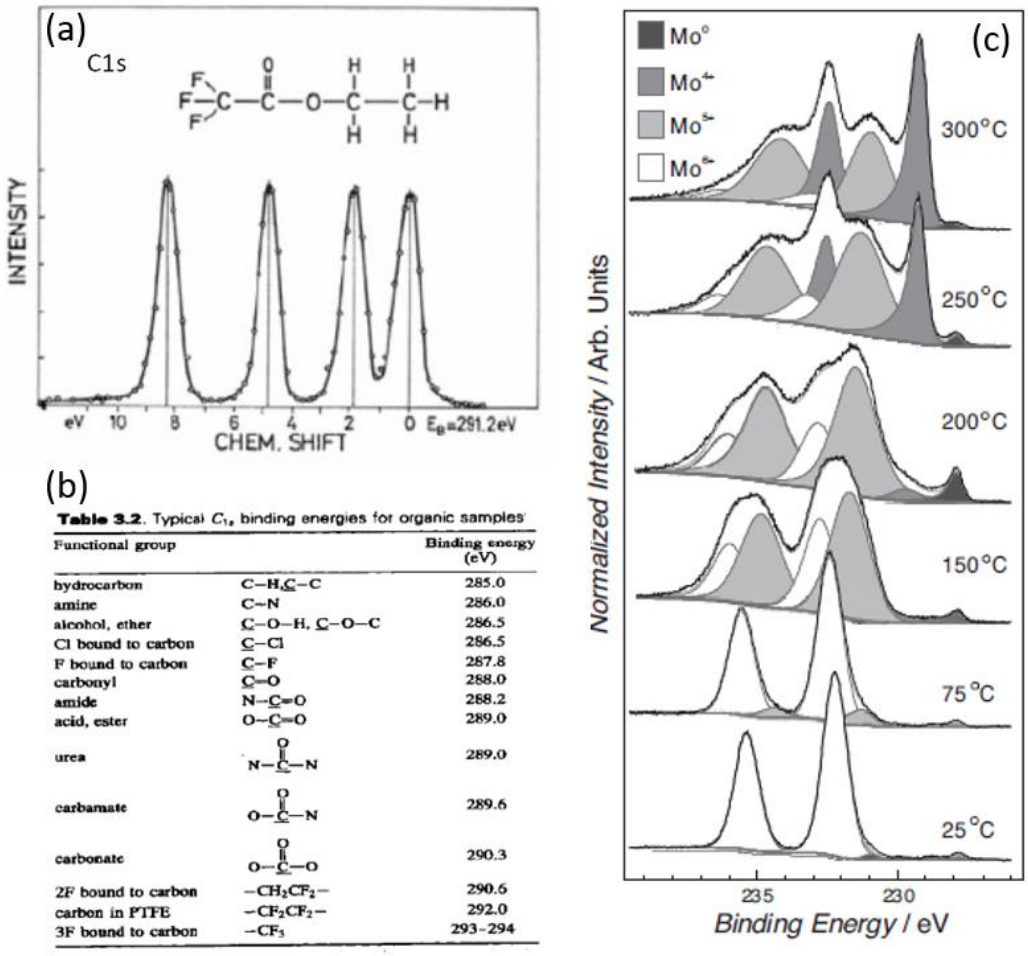

Table 3.2. Typical C_{1s} binding energies for organic samples

Functional group		Binding energy (eV)
hydrocarbon	C–H, C–C	285.0
amine	C–N	286.0
alcohol, ether	C–O–H, C–O–C	286.5
Cl bound to carbon	C–Cl	286.5
F bound to carbon	C–F	287.8
carbonyl	C=O	288.0
amide	N–C=O	288.2
acid, ester	O–C=O	289.0
urea		289.0
carbamate		289.6
carbonate		290.3
2F bound to carbon	$-CH_2CF_2-$	290.6
carbon in PTFE	$-CF_2CF_2-$	292.0
3F bound to carbon	$-CF_3$	293–294

Figure 26: Différences d'energie de liaison pour C1s résultant de la déviation chimique induite par les différences d'electronégativité qu'il existe entre les différents atomes de carbone dans une molécule (a) ainsi qu'une table des variations d'energies de liaisons du niveau 1s du carbone en fonction de l'environnement chimique(b). (c) Variation de la composition du spectre du niveau 3d du molybdène dans MoO_x en fonction de la temperature de recuit, où il est possible d'observer une décalage en energie de liaison des composantes du Mo 3d en fonction du degré d'oxydation du Molybdène[59].

iii. Matériel

Les différents composants d'une expérience de PES sont résumés en Figure 27. La source d'illumination consiste soit en une lampe à décharge pour la production d'UV, soit en un tube à rayons-

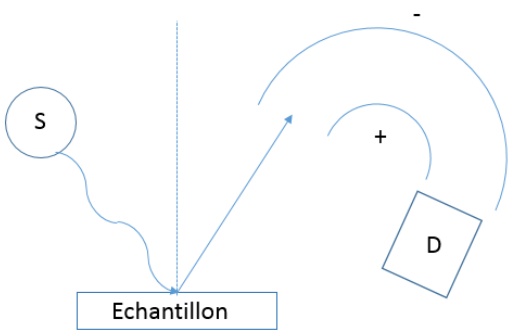

Figure 27 : Schéma présentant les composantes principales d'une expérience PES. On retrouve à gauche la source S produisant les photons qui frappent l'échantillon et induise l'emission d'electrons par effet photoelectrique, qui sont ensuite colléctés et dispersés en fonction de l'energie cinétique et de l'angle pour ensuite atteindre le detecteur D.

X ou encore par un anneau de stockage dans le cas du rayonnement synchrotron (ce cas plus spécifique sera détaillé dans la sous-partie suivante). Le fonctionnement d'un tube à rayons-X est présenté Figure 28(a)[88], où des électrons sont émis par des filaments et viennent frapper l'anode (à +15kV), leur désexcitation induit de la fluorescence X avec des raies d'émission typiques, on retrouvera notamment la raie Kα de l'Al à 1486.6eV et la raie Kα du Mg à 1253.6eV. Le principe de fonctionnement d'une lampe à décharge, utilisée pour la production de raies dans l'ultraviolet, est présenté Figure 28(b). Dans une telle lampe, un flux de gaz continu circule dans une enveloppe sous vide dans laquelle sont produites des décharges (1kV) produisant des raies d'émission, typiquement les raies de l'He I (21.2eV) et de l'He II (40.8eV) sont utilisées pour l'UPS. Les électrons émis sont ensuite dispersés en énergie et en angle dans la majorité des cas par déflection électrostatique, dans des analyseur semi-sphériques. Le principe de fonctionnement est présenté Figure 29[89]. D'autres systèmes de mesures existent également, notamment par la méthode de temps de vol (time-of-flight)[90]. Les différentes limitations dans le cas d'une mesure PES peuvent se résumer de la manière suivante :

- Limitation dans la profondeur sondée : typiquement 10-50 Å
- Surface sondée : généralement entre 0.2 et 1mm²
- Nécessité du vide : gamme d'ultravide en dessous de 10^{-8}mbar. Ce point sera abordé plus en détails à la fin du chapitre.
- Nécessité d'avoir des échantillons conducteurs pour établir un équilibre du système et éviter les effets de charge.

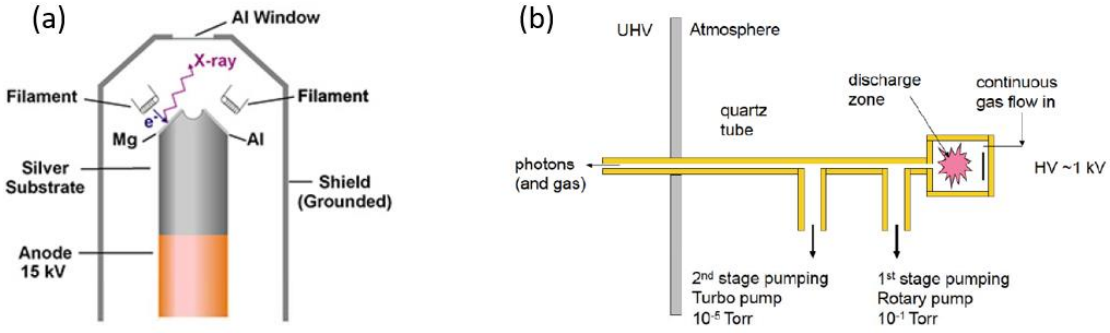

Figure 28: Principe de fonctionnement d'un tube à rayons X [88] (a) et principe de fonctionne d'une lampe UV à décharge (b).

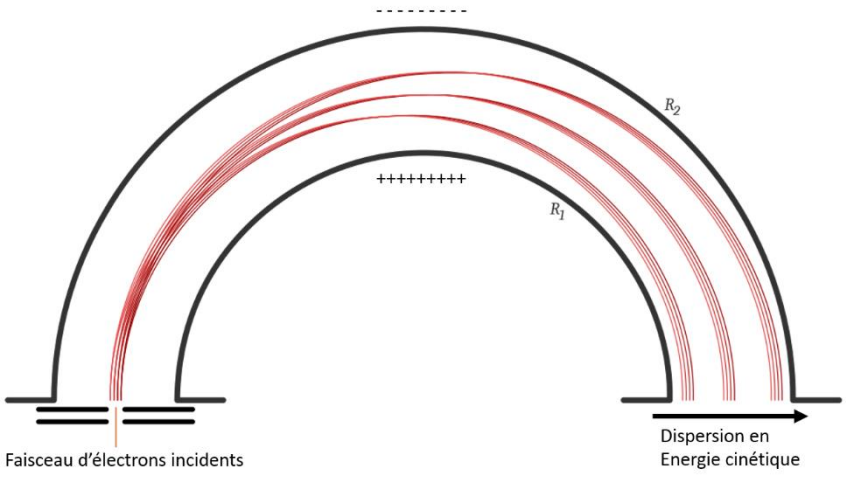

Figure 29 : Principe de fonctionnement d'un analyseur semi-sphérique [89].

iv. Analyse de données : intensité et énergie

Les résultats d'une mesure PES sont typiquement présentés sous la forme d'intensité (ou nombre de coups) en fonction de l'énergie de liaison (en eV). La largeur d'une composante du signal de photoémission, ΔE, est attribuée à différents paramètres :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{nat}^2 + \Delta E_{vib}^2 + \Delta E_{inh}^2 + \Delta E_{h\nu}^2 + \Delta E_A^2}$$

Où ΔE_{nat} représente la largeur naturelle du pic qui dépend du temps de vie du trous de coeur généré lors de l'ejection de l'electron et représenté par une fonction lorentzienne, ΔE_{vib} correpond aux effets de vibrations et phonons, ΔE_{inh} correspond à la largeur induite par l'inhomogénéité de la surface qui induit une légère déviation chimique, et où $\Delta E_{h\nu}$ et ΔE_A sont deux contributions expérimentales correspondant respectivement à la résolution sur l'energie de photon et à la résolution de l'analyseur, toutes deux sous formes de contributions Gaussiennes. Ainsi, pour une composante du signal de photoémission donnée, l'utilisation d'une fonction qui convolue une fonction lorentzienne à une fonction Gaussienne est justifiée : elle correspond à une fonction Voigt qui peut aussi être complétée par des facteurs d'assymétrie pour tenir compte d'effets d'état final souvent observés dans les métaux[91].

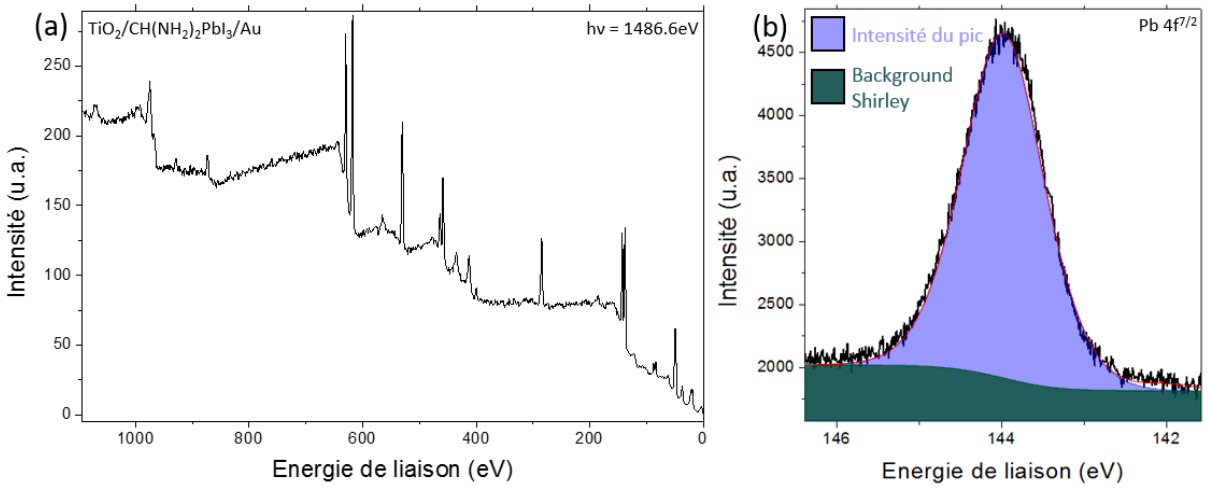

Figure 30: Spectre large ("overview") d'un échantillon de $TiO_2/CH(NH_2)_2PbI_3/Au$ où l'on voit l'augmentation du fond à chaque nouvelle raie de photoemission detectée (a). Schéma présentant typiquement le signal obtenu pour une composante de photoemission du niveau $4f^{7/2}$ du Pb ,et l'estimation du fond par la méthode de Shirley (b).

Comme on peut le voir sur le spectre large Figure 30(a), à chaque nouveau niveau electronique detecté correspondant aux pics principaux sur le spectre, s'ajoute l'augmentation du signal de fond qui correspond aux electrons secondaires, ou autrement dit, aux electrons ayant subit des pertes d'energie (diffusion inélastique). Pour extraire l'intensité de photoémission et pouvoir faire une analyse quantitative, il est nécessaire de prendre en compte correctement le fond inélastique par la méthode de Shirley [92], voir Figure 30(b).

v. Mesure du travail de sortie

Les électrons collectés par l'analyseur subissent un potentiel qui résulte du fait que l'analyseur possèdent également un travail de sortie, Φ_a. Une différence de potentiel existe entre la surface de l'échantillon et l'analyseur lorsque les deux sont en contact électrique de sorte que l'énergie cinétique mesurée d'un électron, E_K, soit : $E_K = h\nu - E_B - \Phi_a$. Ainsi, le spectre de photoémission est décalé en

énergie cinétique de la valeur correspondant à la différence entre le travail de sortie de l'échantillon, Φ_s, et celui de l'analyseur, y compris pour les électrons à basse énergie cinétique dont une grande partie provient des électrons ayant perdu de l'énergie pas des processus inélastiques. La mesure de l'augmentation drastique de signal à basse énergie cinétique permet d'extraire la valeur du travail de sortie de l'échantillon. En effet, pour une énergie de photon donnée, les électrons ayant la plus faible énergie cinétique proviennent en majorité ayant subi des pertes d'énergies au cours du processus de photoémission. La différence d'énergie mesurée entre le niveau de fermi et le seuil des derniers électrons mesurés à faible énergie cinétique (appelé « cutoff ») permet, après soustraction à l'énergie de photon, de déduire la valeur du travail de sortie : $\Phi_s = h\nu - (Ef - E_K^{cutoff})$. En revanche, le

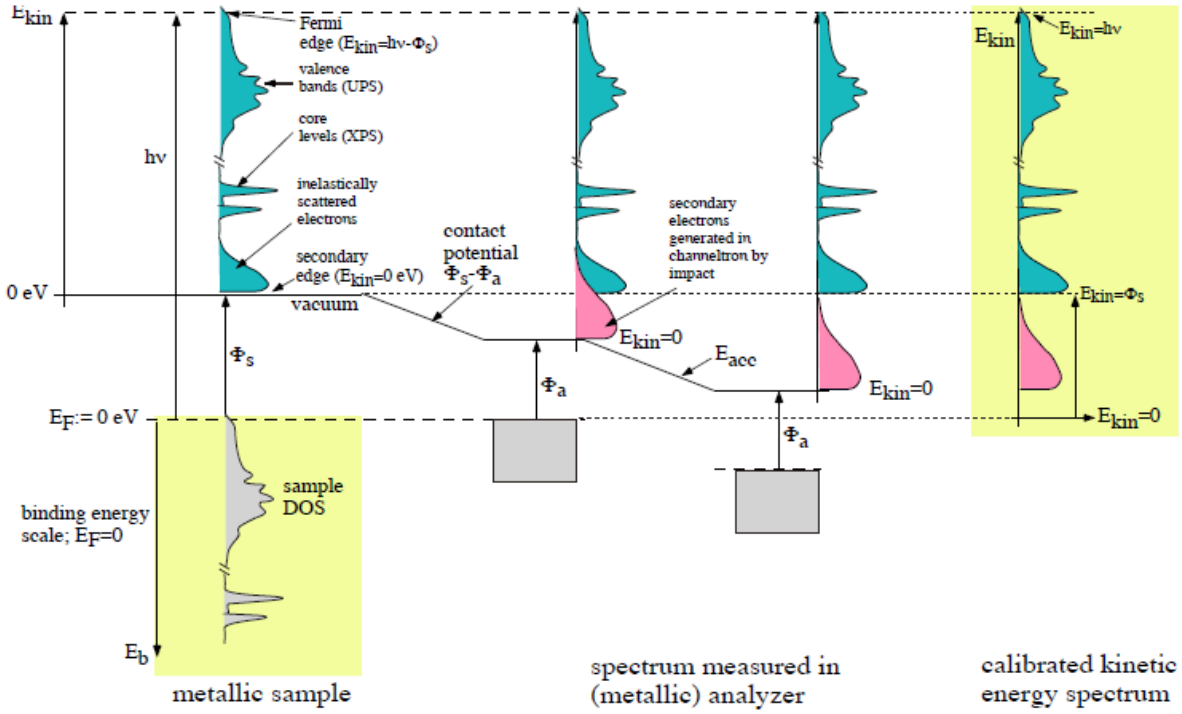

Figure 31 : Procéssus de mesure d'un spectre de photoémission et de la mesure du travail de sortie de l'échantillon. le travail de sortie de l'analyseur, Φ_a, et de l'échantillon, Φ_s, sont indiqués. La différence de potentiel appliquée, E_{acc}, permet la mesure du seuil des electrons secondaires du l'échantillon et ainsi la mesure du travail de sortie de l'échantillon [93].

détecteur produit également des électrons à basse énergie cinétique qui résultent de l'impact des électrons collectés dans le détecteur et dont l'énergie cinétique ne dépend pas de la différence Φ_s - Φ_a. Afin de séparer la composante qui provient du détecteur de celle de l'échantillon dans une mesure du travail de sortie, une différence de potentiel d'une dizaine de volts est appliquée entre l'échantillon et l'analyseur et permet de décaler le spectre qui provient de l'échantillon des électrons secondaires qui proviennent de l'analyseur. Les différentes considérations énoncés ici sont résumées dans la Figure 31[93].

L'impact du travail de sortie sur les comportements des charges dans les dispositifs optoélectroniques a été décrit au chapitre précédent. La variation da la valeur du cutoff en fonction des caractéristiques d'un échantillon permet d'obtenir de multiples informations. En effet, pour exemple, l'évolution du travail de sortie en fonction du degré d'oxydation de métaux dans des oxydes métalliques est explorée dans le travail de Greiner et al.[59] (voir Figure 32) et permet de mettre en

évidence le rôle des lacunes d'oxygène dans les propriétés d'extraction des charges des couches d'oxydes métalliques au sein des dispositifs optoélectroniques.

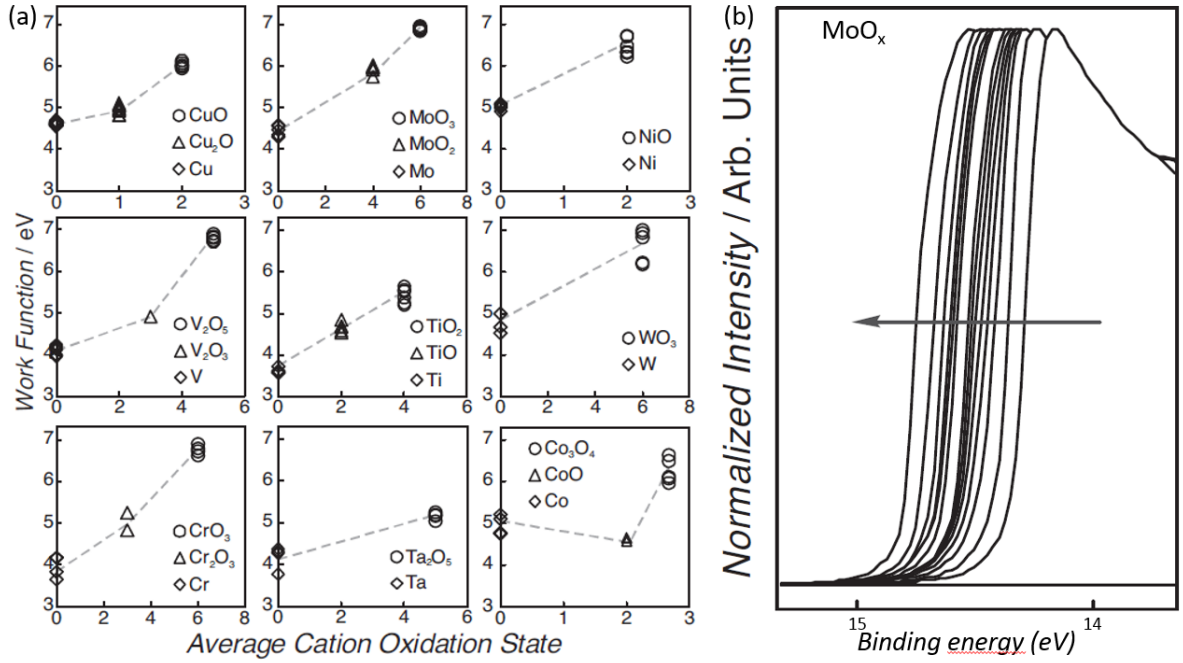

Figure 32 : (a) Evolution de la valeur du travail de sortie en fonction du degré d'oxydation moyen des métaux de transitions dans les oxydes métalliques et (b) évolution de l'energie du cutoff au fur et à mesure de l'introduction de lacunes d'oxygène à la surface d'une couche d'oxyde de molybdène. Reproduit de [59].

vi. Mesure des épaisseurs et composition chimique

Lors de la mesure d'un spectre de photoemission, l'intensité du pic de photoémission,N_k, provenant d'une sous-couche éléctronique k correspond à l'intégration des différents éléments de volume associés à l'espèce chimique [94]:

$$\begin{aligned} dN_k = \ & [Flux\ de\ rayonnements\ X\ (en\ x,y,z)] \\ & \times [Nombre\ d'atomes (molécules) dans\ le\ volume\ (dx,dy,dz)] \\ & \times [Section\ efficace\ de\ la\ sous\ couche\ electronique\ k] \\ & \times [Angle\ solide\ d'entrée\ des\ electrons\ dans\ l'analyseur\ en\ (x,y,z)\ ] \\ & \times [Probabilité\ d'émission\ d'un\ electron\ sans\ perte\ d'energie\ ] \\ & \times [Efficacité\ de\ détéction\ instrumentale] \end{aligned}$$

Afin de simplifier cette expression, différentes approximations sont utilisées dans le cadre de l'étude d'échantillon solides. Le flux de rayons X est considéré constant (I_0), en effet, la longueur de pénétration des rayons X dans la matière étant bien plus grande que le libre parcours moyen des electrons dans le matériau, les electrons qui participent au signal proviennent d'une épaisseur où il est possible de considérer que le flux de rayons X est constant. De plus, la surface est considérée comme plane, et le matériau comme polycristallin (afin de s'affranchir de l'anistropie d'émission liée aux orientations cristallines). Le spectromètre est considéré agir comme un angle solide Ω_0, qui vaut pour tout le volume occupé par l'espèce chimique et avec une ouverture moyenne A_0 dans la direction d'emission des electrons. De plus, la direction moyenne de l'emission des electrons est à un angle θ par rapport à la normale de la surface[94]. Dans ce cadre, pour une espèce chimique de volume semi-

infini, et de densité uniforme (ρ), l'intensité du pic de photoemission de la sous-couche electronique k est approximé par :

$$N_k(\theta) = I_0 \Omega_0(E_k) A_0(E_k) D_0(E_k) \rho \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \lambda(E_k)$$

Où, D_0 correspond à l'efficacité de détection instrumentale, $\frac{d\sigma_k}{d\Omega}$ est la section-efficace de photoemission correspondant à la sous couche electronique k, et λ est l'IMFP. Le produit $\Omega_0(E_k) A_0(E_k) D_0(E_k)$ correspond aux facteurs instrumentaux qui sont détérminés de manière empirique. En pratique, la determination absolue des facteurs participants à l'intensité N_k est complexe et la formule présentée ici est utilisée pour comparer les intensitées relatives des différents pics de photoemission de l'espèce chimique. Dans le cas d'un substrat semi-infini recouvert par une surcouche uniforme d'épaisseur t, l'intensité du pic de photoemission associée à la sous-couche electronique k du substrat est donnée par :

$$N_k(\theta) = I_0 \Omega_0(E_k) A_0(E_k) D_0(E_k) \rho \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \lambda(E_k) \exp\left[-t/\lambda'(E_k) \sin\theta\right]$$

Où λ' correspond à l'IMFP des electrons dans l'espèce chimique qui forme la surcouche. Ainsi, dans la pratique cette méthode peut être utilisée pour estimer l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat par la mesure d'un pic de photoemission du substrat avant et après dépot. De cette manière, et en considérant les facteurs instrumentaux constants entre les deux mesures, l'intensité du pic de photoémission après dépot s'exprime :

$$N_k^{après\ dépot}(\theta) = N_k^{avant\ dépot}(\theta) \exp\left[-t/\lambda'(E_k) \sin\theta\right]$$

Et permet une estimation de l'épaisseur t de la surcouche.

Une analyse de la composition chimique d'un échantillon peut également être réalisée en utilisant les différentes composantes elementaires de l'échantillon. En effet, l'intensité du signal provenant d'une composante des atomes X du matériau est proportionnelle, entre autres, à la concentration d'atomes X, ρ_X, dans la zone sondée de l'échantillon. Ainsi, en prenant pour exemple un échantillon d'oxyde de titane, la composition stoechiométrique du matériau TiO_α peut être estimée, en première approximation, en utilisant le rapport des concentrations atomiques de ρ_{Ti} et ρ_O :

$$\alpha = \frac{\rho_O}{\rho_{Ti}} = \frac{N_{Ti}}{\sigma_{Ti}\lambda_{Ti}} \Big/ \frac{N_O}{\sigma_O \lambda_O}$$

Où N_{Ti} est l'intensité du signal mesuré d'un niveau de coeur du Titane, σ_{Ti} correspond à la section efficace de photoemission et dépend de l'energie de photon utilisée ainsi que du niveau d'energie du Titane sondée, et λ_{Ti} est l'IMFP des electrons d'energie cinétique associée au niveau mesuré (respectivement N_O, $\sigma_O$et λ_O dans le cas du signal provenant de l'oxygène). Ce calcul est une première approximation qui considère les différents facteurs instrumentaux comme équivalents pour les deux mesures, dans la pratique, une information quantitative absolue est difficile à extraire[86], [95]–[97].

B. Rayonnement synchrotron et techniques avancées de photoémission

i. Le rayonnement synchrotron

Comme abordé plus haut, différentes sources de lumière sont utilisées en PES. Parmi elles, le rayonnement synchrotron est probablement la plus versatile, elle utilise des électrons (ou positrons) accélérés dans un anneau de stockage pour produire des rayonnements. En effet, il est connu qu'une particule chargée qui parcours une trajectoire courbe émet des radiations[98]. Lorsque ces particules sont accélérées à des vitesses relativistes, ces radiations sont émises dans un cône d'émission étroit, voir Figure 33[98], et c'est cet effet qu'exploitent les synchrotrons pour produire des photons. Un

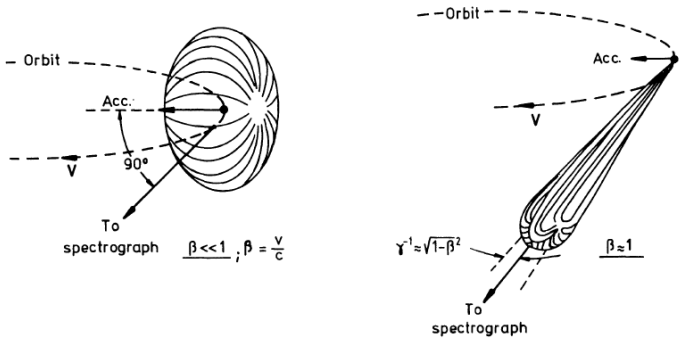

Figure 33: Caractéristiques des radiations émises par un électron sur une trajectoire courbe, à faible vitesse (gauche) et dans un régime relativiste (droite). à hautes vitesses, la distribution angulaire des radiations pointe en avant tandis qu'à faible vitesse la distribution se raproche d'un dipole classique [98].

anneau de stockage de synchrotron consiste en un conduit sous vide de forme polyhédrale à travers lequel sont accélérés des électrons ou des positrons, qui consistent en plusieurs segments droits et plusieurs angles, comme représenté Figure 34. Différents éléments sont utilisés pour accélérer (comprendre ici, modifier la trajectoire) les particules : des onduleurs ou des « wigglers » sur les segments droits et des aimants de courbure aux angles (Figure 34). Cette technique résulte en la

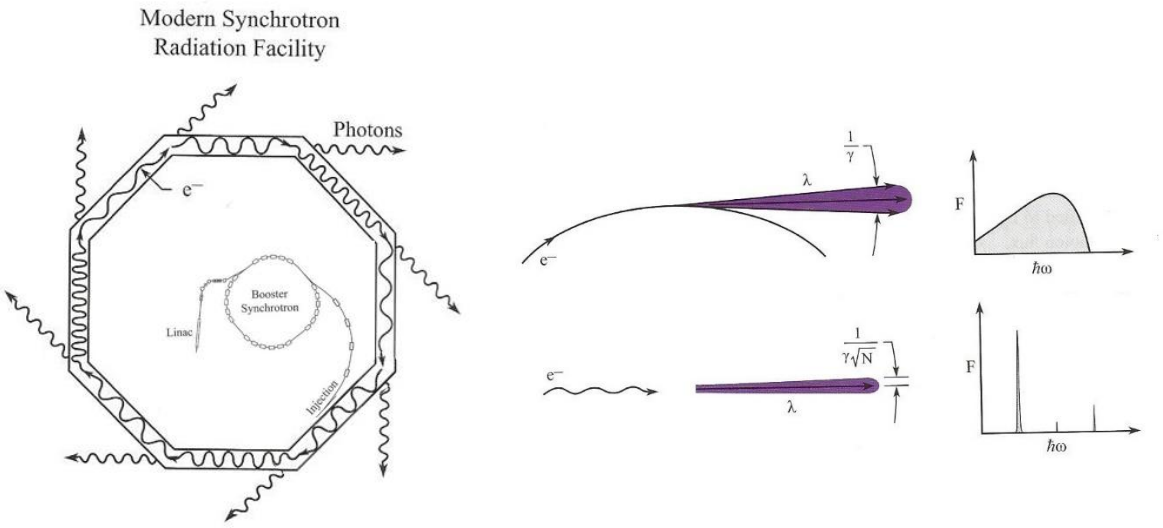

Figure 34 : Schema d'un synchrotron (gauche), droite haut : caractéristique des rayonnement produite au niveau des aimants de courbure, droite bas : caractéristiques des radiations produites par les charges qui traversent un onduleur [98].

production d'une gamme spectrale étendue, une forte brillance, et un faisceau très étroit d'émission à faible distribution angulaire, rendant ce type de source particulièrement utile pour les mesures nécessitant des rayons X. Chacune des sections de l'anneau produisant un faisceau est utilisée par

différentes stations de mesures réparties autours de l'anneau qui sont équipées de différents instruments tels que des miroirs, des monochromateurs et des fentes (entre autres) afin de diriger, sélectionner la longueur d'onde et régler les différents paramètres nécessaires aux expériences. Le rayonnement synchrotron est utilisé dans diverses mesures présentées dans ce travail de thèse, notamment sur les stations TEMPO du Synchrotron SOLEIL et ALOISA du synchrotron ELETTRA qui seront présentées plus bas.

ii. Spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS)

Le rayonnement synchrotron est nécessaire pour réaliser des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) qui ont été utilisées dans ce travail de thèse. La technique de XAS permet de sonder les états inoccupés d'un matériau en mesurant l'absorption des rayons X par le matériau en fonction de l'énergie de photons incidente. La section efficace du processus d'absorption peut également être décrite par la règle d'or de Fermi :

$$\sigma_{XAS} \propto |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f(E_f)$$

Où Ψ_f et Ψ_i sont respectivement les états finaux et initiaux du système, $\Delta \propto \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p}$ correspond à la perturbation électromagnétique de l'absorption d'un photon et $\rho_f(E_f)$ correspond à la densité d'états des états inoccupés. L'intensité du signal mesuré, I_{if}, est reliée à la section efficace σ_{XAS} et n'inclus

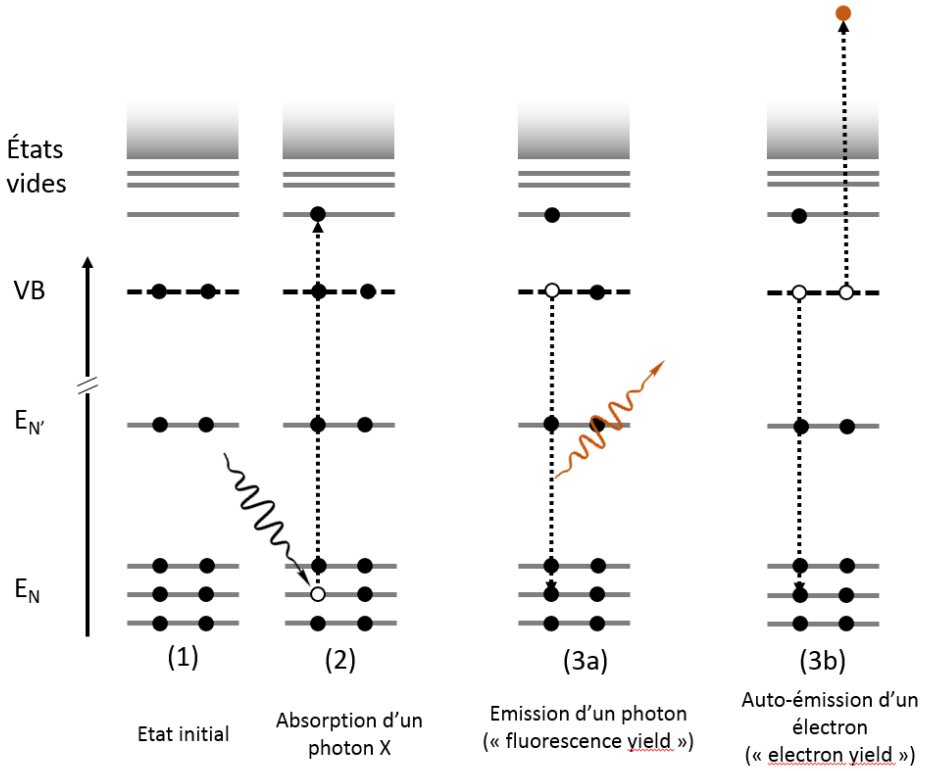

Figure 35 : Procéssus de mesure d'absorption de rayons X. (1) description de l'état initial, (2) absorption d'un photon X pour un seuil specifique qui promeut un electron dans un état innocupé ou vers le continuum d'état, le trou à haute energie ainsi produit est rapidement comblé par un electron des niveaux supérieurs qui mène soit (3a) à l'émission d'un photon, la mesure consiste alors en l'analyse des photons émis ou (3b) en un procéssus d'émission Auger où l'energie perdue par l'electron qui vient combler le trou de coeur est donnée à un electron qui est photoémis, la mesure consiste alors à mesurer le courant electrique produit.

que les transitions autorisées par les règles de sélection[99]. Le processus au cœur du principe de mesure de l'absorption est représenté en Figure 35. Le photon absorbé, promeut un électron dans les états inoccupés au-dessus du niveau de fermi, ou dans le continuum d'état, le premier cas est appelé NEXAFS (pour « near-edge X-ray absorption fine structure ») tandis que le deuxième cas est appelé EXAFS (« extented X-ray absorption fine structure »)[100]. Le trou de cœur de haute énergie ainsi crée est rapidement comblé par la désexcitation d'un électron des niveaux plus proches du niveau de Fermi. Le remplissage du trou de cœur par un électron s'effectue par deux voies de recombinaison, la première voie radiative par l'émission d'un photon qui peut être mesuré par spectroscopie de fluorescence (Figure 35(3a)) et la deuxième, non-radiative, qui éjecte un électron par processus Auger (Figure 35(3b)). La deuxième voie de recombinaison permet la mesure de l'absorption des rayons X par la mesure du courant d'émission électronique (« electron yield »)[101]. Des mesures de NEXAFS en « électron yield » ont été réalisées au cours de ce travail de thèse. La mesure du courant produit en « électron yield » est avantageuse car elle représente le processus majoritaire de recombinaison en dessous de 2keV et assure de plus, par le principe de photoémission, une sensibilité accrue aux propriétés de surface[102]. Les mesures NEXAFS renseignent sur l'environnement électronique, les états inoccupés, et des facteurs géométriques de structure cristalline fins telles que des distorsions. Pour exemple, la mesure du spectre NEXAFS au seuil $L_{2,3}$ de TiO_2 permet la résolution de la structure fine des différents niveaux d'énergie et également de différencier des phases cristallines du matériau (voir Chapitre 3).

iii. Photoémission résonante (RESPES) sur la ligne ALOISA

La station ALOISA (« Advanced Line for Overlayer, Interface and Surface Analysis) est une branche du synchrotron ELETTRA permettant de multiples mesures telles que l'XPS, la diffraction d'électrons, des mesures de XAS proche des seuils d'absorption (NEXAFS) et de photoémission résonante (RESPES). Les particularités de la ligne se retrouvent dans une gamme d'énergie de photon allant de 100 à 1500eV[103], les mesures de XPS en incidence rasante (4-6°) et l'utilisation d'une grille retardatrice pour retirer les électrons secondaires lors des mesures de NEXAFS, différentes polarisations de la lumière sont également accessibles. Cette branche est utilisée dans ce travail de thèse pour l'XPS, l'absorption au seuil du Ti ainsi que des mesures de RESPES.

La PES résonante, est un processus de photoémission qui apparait lorsque l'énergie de photon est proche d'un seuil d'absorption du matériau. En effet, à énergie de photon égale ou supérieure au seuil d'absorption, un nouveau canal d'émission de photoélectrons devient possible pour le processus de photoémission : l'absorption du photon par un électron de cœur suivi de sa désexcitation via un

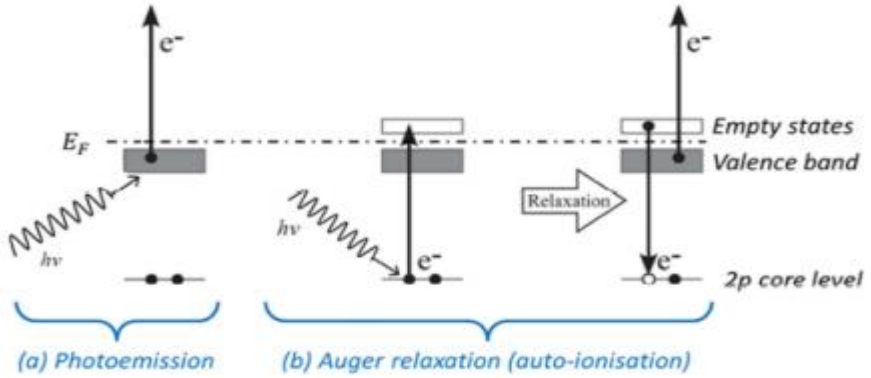

Figure 36 : Contributions au spectre de la bande de valence en photoémission résonante au seuil de transition L_3 : (a) Photoemission depuis la bande de valence, (b) Relaxation Auger (processus d'auto-ionisation) [104].

processus d'autoionisation (A.I.). Ce processus implique un deuxième électron, et consiste en le fait que dans l'état intermédiaire excité, un électron se désexcite pour combler le trou de cœur, conférant son énergie à un autre électron, qui se retrouve éjecté comme photoélectron. Dans une mesure RESPES, l'excitation du niveau de cœur et le processus d'autoionisation sont considérés comme cohérents (en une seule étape) et mènent au même état final que par un processus de simple photoémission. Le principe est résumé Figure 36[104]. Le processus général peut être écrit :

$$|\Psi_i\rangle + h\nu \xrightarrow{rad} |\Psi_f(\underline{v})\rangle$$

Où Ψ_i correspond à l'état initial du système à N électrons, $h\nu$ l'énergie du photon et par absorption d'un photon mène à l'état final $\Psi_f(\underline{v})$ à N-1 électrons avec un trou dans la bande de valence, $\underline{v}$. Dans le cas du processus résonant, un nouvel état intermédiaire à N-1 électrons apparait, $\Psi_m(\underline{c})$, avec un trou dans les niveaux de cœur, $\underline{c}$, qui mène au même état final par autoionisation:

$$|\Psi_i\rangle + h\nu \xrightarrow{rad} |\Psi_m(\underline{c})\rangle \xrightarrow{A.I.} |\Psi_f(\underline{v})\rangle$$

Dans ce processus, l'opérateur de la perturbation Δ se développe alors au premier ordre en :

$$\Delta = \Delta_{rad} + \Delta_{A.I.} \sum_m \frac{|\Psi_m\rangle \langle\Psi_m|}{(h\nu + E_i - E_m + i\frac{\Gamma_m}{2})} \Delta_{rad}$$

Où Δ_{rad} correspond à la perturbation dans le cas du processus de photoémission standard et $\Delta_{A.I.}$ correspond aux interactions coulombiennes electron-electron responsable du processus d'autoionisation. E_m et Γ_m correspondent respectivement à l'énergie et la largeur de l'état intermédiaire Ψ_m. C'est la présence du terme $(h\nu + E_i - E_m + i\frac{\Gamma_m}{2})$ qui induit une rapide variation d'intensité du processus autour de l'énergie correspondant au seuil d'absorption et qui rend le processus extrêmement sensible aux transitions électroniques dans le matériau[105][3]. La spécificité de cette technique expérimentale aux transitions atomiques rend cette technique particulièrement intéressante, notamment dans la détermination des contributions électroniques d'un élément spécifique à la structure de la bande de valence du matériau. Prince et al.[106] ont rapporté par exemple, une étude par la technique de RESPES de TiO_2 au seuil de transition $L_{2,3}$ du Ti correspondant aux transitions d'un état 2p vers l'état 3d du Titane. Le spectre NEXAFS au seuil $L_{2,3}$, présenté Figure 37(a), montre des pics caractéristiques des transitions 2p→3d de différents états finaux qui résultent du couplage spin-orbite du trou de cœur et de la division des états 3d par les interaction du champ cristallin. Les spectres de la bande de valence de TiO_2 mesurés un utilisant différentes énergies de photon, sont présentés Figure 37(b). L'intensité des composantes A et B du spectre de la VB (associés respectivement aux états de défaut dans le gap et à la bande de valence du matériau) augmente lorsque l'énergie de photon est résonante avec les transitions au seuil $L_{2,3}$ du Ti. Les auteurs en concluent notamment que les états 2p des atomes d'oxygènes qui participent à la bande de valence sont hybridés avec les états 3d du Ti. Ainsi, la technique de RESPES est un outil puissant dans la

résolution des contributions électroniques spécifiques aux éléments des différents états d'énergie d'un matériau.

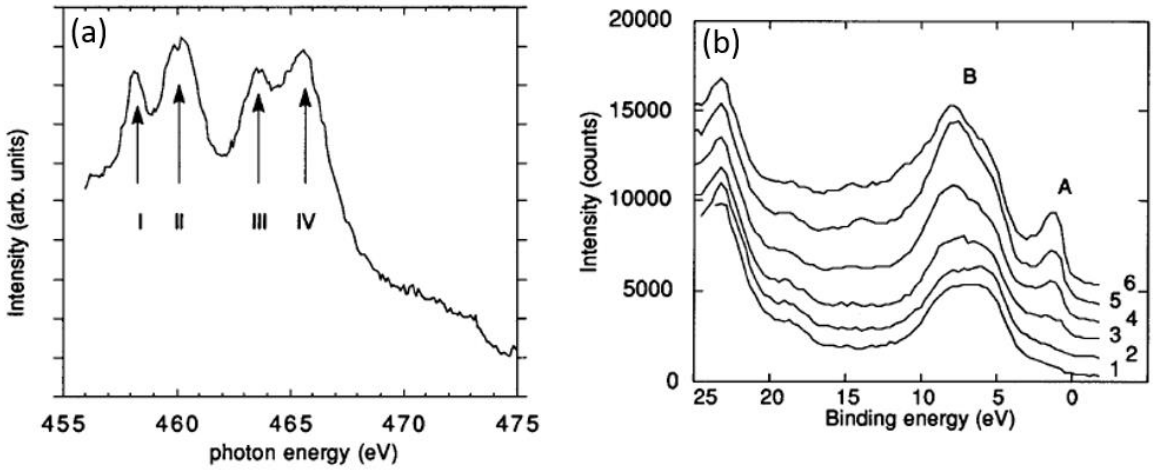

Figure 37 : Résultats présentés par Prince et al. de mesures RESPES sur TiO2. Le spectre NEXAFS au seuil L2,3 du Ti montre différentes contributions associées aux états finaux I:$2p_{3/2}3d(t_{2g})$, II:$2p_{3/2}3d(e_g)$, III:$2p_{1/2}3d(t_{2g})$ et IV:$2p_{1/2}3d(e_g)$. (b) Spectres de la bande de valence de TiO2 mesuré à différentes energies de photons (1) 454eV, (2)455eV, (3)458.6eV, (4)459.2eV, et (5)460.2eV dont les energies de photon (3) et (5) correspondent respectivement aux pics d'absorption des transitions $2p_{3/2}3d(t_{2g})$ et $2p_{3/2}3d(e_g)$ du Ti. Les structures associées à la bande de valence (B) et aux états de défauts dans le gap du matériau (A) sont indiqués [106].

iv. Photovoltage de surface et photoémission résolue en temps (TR-XPS) sur la ligne TEMPO

La branche de lumière TEMPO (« Time Resolved Experiments on Materials with Photoelectron Spectroscopy ») du synchrotron SOLEIL est dédiée à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, à la détermination des cinétiques de réaction, à la dynamique d'excitation dans les nanostructures et de mesures pompe-sonde à deux photons (laser et synchrotron) pour l'étude des états excités. Elle présente une gamme d'énergies de photon accessible de 50 à 1500 eV, un analyseur Scienta SES 2002 muni d'un détecteur à ligne à retard[107]. Afin d'obtenir des informations sur la nature électronique de la surface d'un matériau et des dynamiques de recombinaison de charges, la technique de Photovoltage de surface (SPV) résolue en temps (TR) peut être utilisée sur la branche TEMPO. Le SPV est défini comme la différence de potentiel de surface d'un matériau induite par l'absorption d'un photon. La zone de déplétion à la surface d'un semi-conducteur présente une courbure de bandes induite par les états de surface, comme décrit dans le Chapitre I. L'absorption d'un photon induit la formation de charges libres en créant une paire électron-trou par transition interbande (processus majoritaire lorsque l'énergie du photon est supérieure au gap) ou par l'excitation de charges piégées par transition piège-à-bandes (processus majoritaire lorsque l'énergie de photon est inférieur au gap). Le SPV a lieu lorsque les charges photogénérées se séparent pour écranter les charges responsables de la courbure de bandes à la surface du matériau. Puisque le potentiel électrique et la distribution de charges sont reliés, la redistribution des charges pendant le processus induit une différence de potentiel de surface mesurable. En effet, dans les semi-conducteurs de type n, les bandes dans la zone de déplétion sont courbées vers le haut à cause de la présence d'une zone appauvrie en électrons, tandis l'inverse est observé dans le cas des semi-conducteurs de type P.

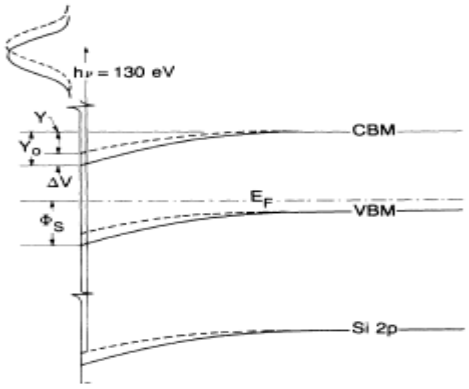

Figure 38: Représentation de la différence de potentiel induite par le processus de photovoltage de surface (SPV) dans le cas du Si(111) de type P. Les lignes pleines correspondent aux niveaux sans excitation tandis que les lignes en pointillés représente les niveaux sous illumination.

Le champ électrique additionnel provenant de la migration des charges photogénérées induit un changement de l'énergie de liaison des états de la bande de valence et des niveaux de cœurs dans le zone de déplétion à la surface du matériau. Le principe est montré Figure 38 à titre d'exemple dans le cas du Si(111) de type P. La différence de potentiel à la surface ainsi que la dynamique de recombinaison des charges peuvent être mesurés.

Un laser est utilisé pour générer les porteurs de charge et le rayonnement synchrotron est utilisé pour sonder les niveaux de cœurs et obtenir leur énergie de liaison dans la zone de déplétion. Dans le cas des semi-conducteurs de type N, les niveaux de cœurs subissent un décalage vers les plus hautes énergies de liaison, tandis que l'inverse est observé pour les semi-conducteurs de type P. En

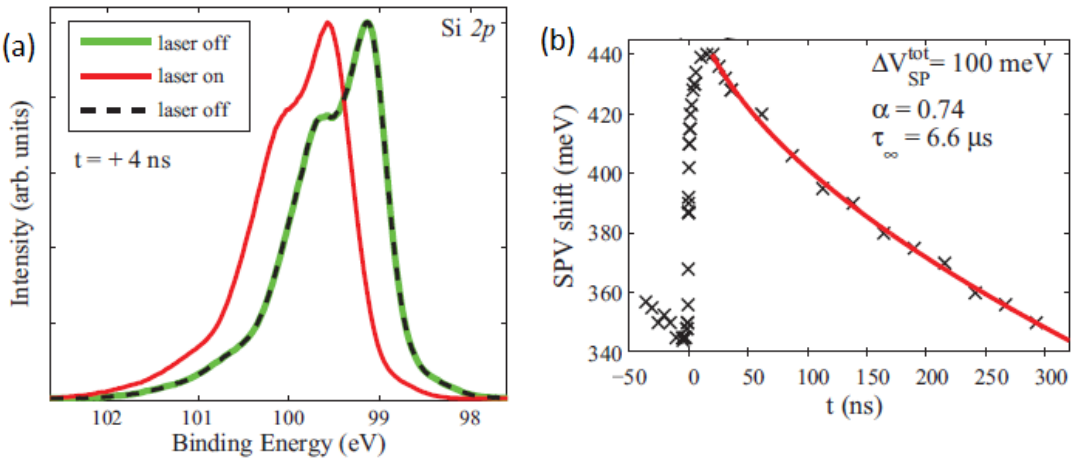

Figure 39 : (a) Spectres du niveau de coeur Si 2p mesuré à l'aide d'une energie de photon de 140eV et en fonction de l'illumination par une source laser de 800nm. Le spectre du Si 2p est décalé de +400meV en energie de liaison sous illumination laser pour un délai entre le laser et la sonde de 4ns. (b) Valeur du décalage en energie induit par le SPV sur le niveau Si 2p en fonction du délai entre le laser 800nm et la sonde synchrotron de 140eV [108].

faisant varier le délai entre le laser (pompe) et le rayonnement synchrotron (sonde), la dynamique de recombinaison des charges devient alors accessible, puisque la courbure de bande et l'énergie de liaison des niveaux de cœur retourne à la situation d'équilibre initial au moment où les charges se recombinent. Le principe est illustré par des mesures sur le Silicium(111) de type N[108], présentées en Figure 39. Le décalage induit sous illumination laser de 800nm du niveau 2p du Si, Figure 39(a) est de +400meV et correspond à la variation de potentiel induite par l'accumulation de trous à la surface du matériau sous illumination laser. Cette observation est cohérente avec le caractère de type N de l'échantillon et permet de déduire le type de porteur majoritaire dans le matériau, qui sont ici les

électrons. Les aspects dynamiques du signal SPV sont présentés Figure 39(b). La dynamique de recombinaison des charges après l'illumination laser permet d'estimer ici un temps caractéristique de recombinaison de 6.6µs, estimé comme cohérente par les auteurs avec la résistivité de leur échantillon et la puissance du laser. Ainsi, les mesure de SPV résolues en temps permettent premièrement de déduire le type de porteurs de charges majoritaires dans un échantillon et ainsi de déduire le type N ou P du matériau. Les aspects dynamiques de la mesure permettent d'obtenir des informations sur la dynamique de séparation et de recombinaison des charges dans le matériau. Le temps caractéristique de séparation des charges sous illumination laser est représentatif du temps nécessaire aux porteurs minoritaires pour rejoindre la surface du matériau et aux porteurs majoritaire le volume du matériau. La restauration de la courbure de bande à la surface se traduit par le temps caractéristique de recombinaison des charges une fois le laser éteint. Ce temps caractéristique de recombinaison renseigne sur les éventuels états de piège dans le matériau et sur la diffusion des porteurs de charges majoritaires du volume vers la surface du matériau. Ainsi, la technique de SPV résolue en temps permet la compréhension du comportement des charges dans un matériau et de l'environnement des niveaux électroniques qui dicte le transport des charges dans le matériau. Cette méthode est un outil puissant dans la compréhension des propriétés de surface et d'interface qui régissent l'efficacité du transport et de l'extraction des charges dans les dispositifs optoélectroniques[108]–[110].

C. L'Ultravide

i. Motivation pour les sciences des surfaces

Le terme ultravide est employé pour décrire les régimes de vide inférieurs à 10^{-8}mbar. La nécessité de vide poussé pour les sciences d'étude des surfaces et des interfaces s'explique par le besoin d'avoir des surfaces non-contaminées par l'exposition à l'environnement. En effet, pour faire rappel aux spécificités des mesures PES présentées plus haut, la profondeur sondée d'un échantillon est limitée par le libre parcours moyen des électrons éjectés, qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau qui est décrit par une courbe universelle (Figure 24). Il apparait clairement qu'entre 10 et 2000eV, le libre parcours moyen des électrons n'est que de quelques angströms. Ainsi, l'étude de ces photoélectrons n'informe que sur une épaisseur très réduite des matériaux. L'exploration des propriétés de surface ou à l'interface entre deux matériaux nécessite donc qu'il n'y ait pas de couche de contamination à la surface car elle représenterait alors une part majoritaire du signal. En effet, on peut mesurer la nécessité de l'ultravide par l'estimation du temps caractéristique de la formation d'une monocouche de contamination en surface τ qui est directement relié à la pression P, par la relation suivante :

$$\tau = n_0 \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{P}$$

où n_0 représente la densité atomique de la monocouche en surface, k_B la constante de Boltzmann et T la température[111]. Pour une pression de 10^{-9} mbar et une densité n_0 de 10^{-15}cm², le temps caractéristique de la formation d'une monocouche de contamination est d'environ une heure (pour un coefficient de collage de 1[102]). Ainsi, pour assurer des mesures d'une surface propre sur des temps allant typiquement de plusieurs heures à plusieurs jours, une pression minimum de 10^{-10}mbar est nécessaire (ces valeurs sont cependant à nuancer car elles correspondent à des calculs pour des cas de surface assez réactives[102]).

ii. Définitions et aspects techniques

A différentes gammes de vide correspondent différentes technologies de pompage :

- Le vide primaire correspondant à la gamme partant de la pression atmosphérique jusqu'à 10^{-4}mbar, il est produit par des pompes qui fonctionnent par déplacement de gaz par un mouvement cyclique de pièces mécaniques[112]. On retrouvera notamment dans cette gammes les pompes à palettes, les pompes à pistons, les pompes roots ainsi que les pompes sèches.
- Au-delà du vide primaire vient le vide secondaire (jusqu'à 10^{-8}mbar) suivi de l'ultravide (en dessous de 10^{-8}mbar). Différents types de pompes sont alors employées. Les pompes turbomoléculaires (de 10^{-3}mbar jusqu'à 10^{-10}mbar) fonctionnent par entrainement moléculaire, pour un gaz suffisamment raréfié (vide primaire), la pompe turbomoléculaire est constituée d'une multitude de pales (montées de manière similaire à une turbine) qui transfèrent leur moment aux molécules de gaz afin de les diriger vers la sortie de la pompe, qui est, elle, connecté à une pompe primaire. Les pales de la pompe turbomoléculaire tournent à haute vitesse, typiquement de l'ordre de 50000 tour par minute. Les pompes ioniques permettant d'avoir des vides entre 10^{-5}mbar et 10^{-11}mbar, fonctionnent en capturant les molécules et en les liant à une surface par l'action de particules gazeuses ionisées. La forte tension existant entre l'anode et la cathode ionise les molécules qui se retrouvent enterrées sur l'anode. Ces pompes sont utilisées en complément des pompes turbomoléculaires pour pousser le vide jusqu'à 10^{-11}mbar. Enfin, les pompes à sublimation de titane sont utilisées dans le maintien de l'ultravide : du titane est sublimé par le passage d'un fort courant dans un filament de titane qui est ensuite déposé sur les parois où il pourra réagir avec les gaz environnants par oxydation (0_2 et H_20) et les retirer ainsi de la chambre sous vide.

D. Méthodes complémentaires de caractérisation

i. Spectroscopie UV-visible : Absorption et photoluminescence

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) est une technique utilisant des photons dans une gamme allant de 100nm à 800nm pour mesurer les propriétés d'absorption et de photoluminescence des matériaux. En effet, à ces énergies, les molécules et matériaux présentent des transitions, on peut ainsi mettre en évidence leur structure électronique proche du gap. La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance d'une solution à sa concentration ainsi qu'à la distance parcourue par la lumière dans celle-ci :

$$A_\lambda = -\log_{10}\frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda l C$$

Où I/I_0 correspond à la transmittance, ε_λ est le coefficient d'absorption molaire, l la distance parcourue par la lumière et C la concentration de la solution en éléments absorbants. La technique de fluorescence permet de mesurer la photoluminescence des matériaux, autrement dit, la capacité d'un matériau à émettre des photons après avoir été soumis à une excitation lumineuse absorbée. La fluorescence traite des transitions d'un état excité vers le fondamental tandis que l'absorption s'intéresse au cas inverse. Ces techniques sont utilisées dans cette thèse pour mesurer les propriétés des suspensions colloïdales, telles que l'estimation du gap optique des matériaux ou

la présence de confinement quantique. Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-730.

ii. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse qui permet la détermination de la structure cristalline d'un matériau. L'arrangement périodique des atomes dans la structure d'un matériau cristallin est responsable de la diffraction d'un faisceau X incident dont la longueur d'onde correspond approximativement aux distances interatomiques de la structure, soit quelques angströms. C'est par exemple le cas des sources X au Cu dont la raie K_α est de 1.5406Å qui a été utilisé à plusieurs reprise dans ce travail de thèse. La diffraction des rayons X par un cristal mène à des interférences constructives et destructives des ondes lumineuses, les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont prédites par la loi de Bragg[20] :

$$2dsin(\theta) = n\lambda$$

Où d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur, n correspond à l'ordre de réflexion (entier) et λ est la longueur d'onde associée au faisceau de rayons X incidents. La mesure de l'intensité des pics de diffraction et de

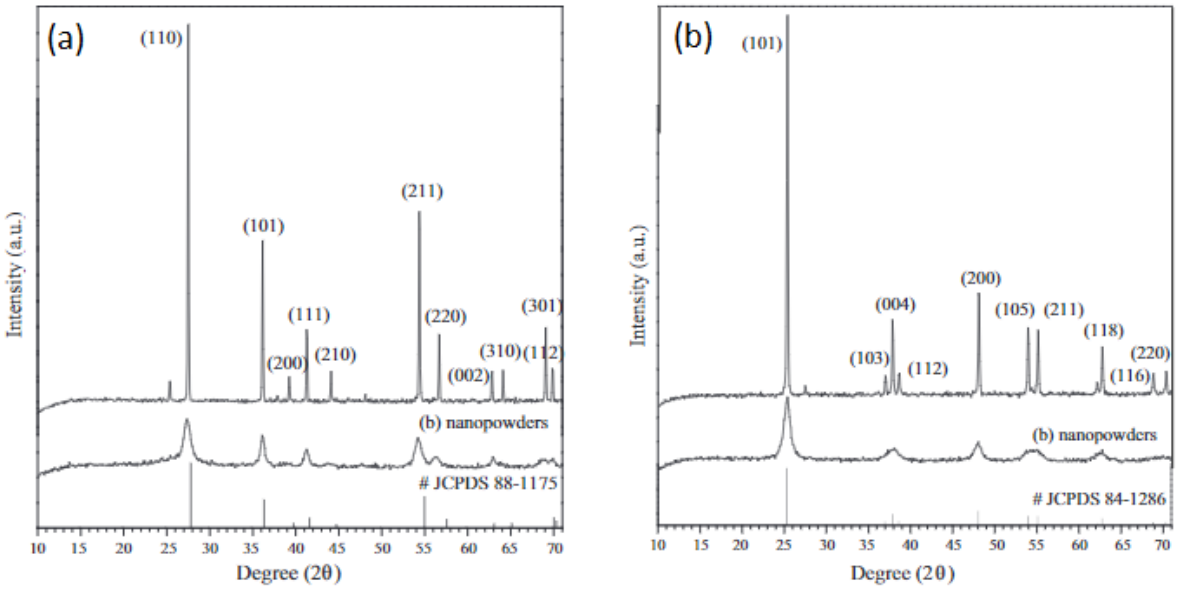

Figure 40 : Diffractogramme DRX sur poudre de TiO2 rutile (a) et anatase (b). Extrait de [113].

leur position en angle permet la déduction de la structure cristalline d'un matériau, comme le montre l'exemple Figure 40 des diffractogrammes obtenus sur des échantillons de TiO_2 de phase cristalline rutile et anatase[113].

L'analyse de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet également d'obtenir la taille moyenne des domaines cristallins dans des échantillons sous forme de poudre et dont les cristaux ont une taille inférieure au micron. Cette technique d'analyse repose sur la formule de Scherrer[114] :

$$d = \frac{\lambda K}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Où d, la taille moyenne des domaines cristallins est liée à λ, la longueur d'onde du faisceau incident, K, un facteur de forme proche de 1, FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ la moitié de l'angle auquel il est mesuré.

La technique de diffraction de rayons X est utilisée dans le cadre de cette thèse à plusieurs reprises afin de caractériser les phases cristallines des matériaux étudiés.

Les différentes études réalisées au cours de cette thèse sont présentées dans les deux chapitres suivants. La première étude, présentée au chapitre suivant, porte sur l'étude des propriétés électroniques de couches d'oxydes métalliques de TiO_2 utilisées comme couches de transport des électrons dans les cellules solaires.

CHAPITRE III : Nouvelles molécules et interfaces organiques

A. Introduction

Dans les dispositifs optoélectroniques organiques, l'interface entre les semi-conducteurs organiques et les électrodes doit permettre aux charges de passer à travers l'interface le plus efficacement possible. La barrière d'injection de charges entre l'électrode et le matériau organique dépend de la position relative des niveaux HOMO/LUMO des molécules au niveau de fermi du métal de l'électrode. Dans le cas des cellules solaires, les électrodes collectent les charges, l'objectif est la bonne extraction sélective des charges (absence de barrière de potentiel) et la proximité en énergie des niveaux LUMO (dans le cas de la collection des électrons) ou HOMO (pour la collection des trous)

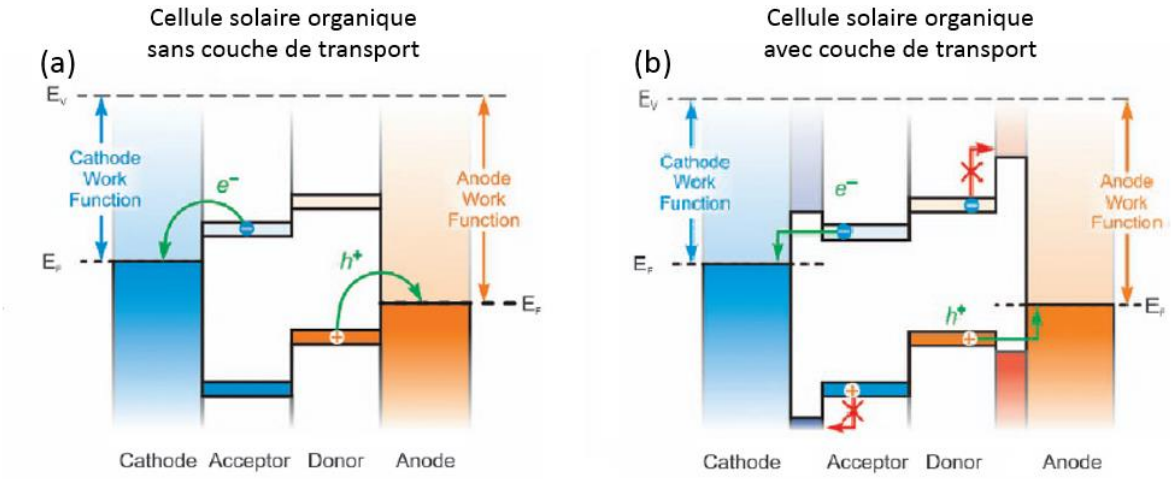

Figure 41 : représentation des niveaux d'energie dans les cellules solaires organiques (a) sans couche de transport selective et (b) avec des couches d'oxyde pour le transport selectif des charges [24].

au niveau de fermi du métal afin de minimiser les pertes d'énergie, voir Figure 41[24]. L'alignement des niveaux d'énergie à l'interface métal/molécule dépend en grande partie des interactions et réactivités entre les matériaux. En effet, aux interfaces très réactives dans lesquelles les molécules réagissent aux contact du métal, différents processus tels que la modification des liaisons chimiques dans le semi-conducteur organique ou encore la formation de liaisons par hybridation entre le métal et les molécules[24], rendent la prédiction de l'alignement des niveaux complexe. En revanche, aux interfaces peu réactives, l'alignement des niveaux d'énergies, ou autrement dit, la différence d'énergie des niveaux pour la collection des électrons (Δe) ou des trous (Δh), est linéairement dépendante au travail de sortie de l'électrode, voir Figure 42.

Dans ce contexte, l'ingénierie d'alignement des niveaux d'énergies consiste à soit traiter la surface de l'électrode ou à ajouter une couche entre l'électrode et le semi-conducteur organique[24]. L'utilisation des oxydes métalliques (OM) comme couche de transport de charges dans les cellules solaires organiques est répandue et fait l'objet de recherches intensives ces dernières années de par l'importance du rôle de ces couches dans les performances et la stabilité des cellules. Les OM sont des matériaux utilisés comme couche de transport entre les molécules et les électrodes, et possèdent un travail de sortie allant d'environ 3eV pour $Zr0_2$ jusqu'à 7eV pour V_2O_5[59]. Les OM à fort travail de sortie, tels que MoO_3, WO_3 ou NiO sont généralement utilisés pour la collection des trous tandis que ceux à faible WF tels que TiO_2 ou ZnO servent à la collection des électrons, voir Figure 41(b)[24], [59]. L'étude présentée dans ce chapitre s'intéresse aux propriétés électroniques des couches de TiOx comme couche de transport sélective des électrons dans les cellules solaires organiques. TiO_2 et ZnO

sont deux oxydes souvent utilisés comme ETL dans les dispositifs optoélectroniques organiques, en revanche, les cellules solaires utilisant des couches de TiO_2 présentent majoritairement de meilleures performances que celles à base de ZnO[115]. L'utilisation courante d'oxydes de titane dans ces dispositifs tient à la non toxicité du matériau, à une forte mobilité des charges, une forte transparence

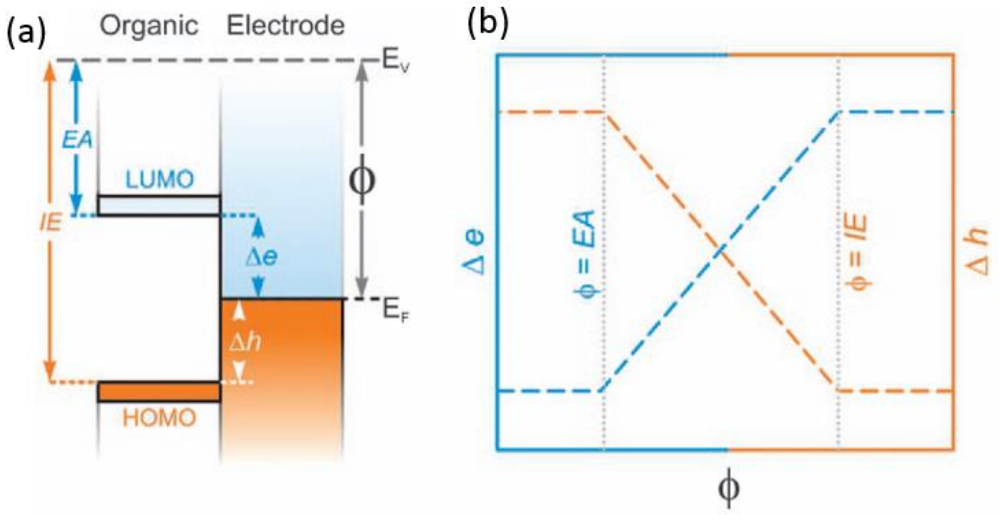

Figure 42 : (a) représentation des niveaux d'energie à l'interface entre la couche organique et une electrode. L'energie d'ionisation (IE) et l'affinité electronique (EA), les barrières de potentiel pour les electrons (Δe) et pour les trous (Δh) sont indiqués. (b) évolution de la barrière pour les electrons (en bleu) et pour les trous (en orange) en fonction du travail de sortie, Φ, de l'electrode [24].

du matériau, de faibles couts de production, la stabilité chimique du matériau ainsi qu'à leur grand gap optique adapté à leur utilisation en couche de transport[116]–[118]. Les oxydes de titane peuvent être formés sous différentes phases cristallines dont trois majoritaires : rutile, anatase et brookite[119], [120]. Les phases anatase et rutile sont utilisées dans les dispositifs optoélectroniques[119]. La formation des phases cristallines dépend de la méthode de préparation du matériau et des traitements effectués. L'obtention des phases d'intérêt de TiO_2 est généralement associée à l'exposition du matériau à de hautes températures (>400°C) [119] comme le montre par exemple les techniques de préparation par solutions où la phase anatase est obtenue entre 380°C et 700°C tandis que la phase rutile est obtenue au-delà de 800°C[121]. La nécessité de traitement à haute température est un frein à l'intégration de TiO_2 dans les cellules solaires de par le coût associé mais également par l'incompatibilité du processus avec les substrats souples pour l'optoélectronique flexible. Ainsi, la production de couches mince de TiO_2 à basse température est un axe d'intérêt actuellement en étude[122]. Différentes techniques sont employées pour produire des couches minces d'oxyde de titane pour les cellules solaires, dont des techniques par solutions[123]–[125] ou par atomic-layer-deposition[126]. Les couches de TiO_2 n'ayant pas subi de traitement à haute température présentent de manière générale une composition sous stœchiométrique, TiO_x, avec notamment l'apparition de lacunes d'oxygène à la surface du matériau[127], [128]. La sous stœchiométrie induite par les lacunes d'oxygène se traduit par le remplissage partiel des orbitales d du titane qui apparaissent comme des états de défaut dans le gap du matériau et induisent un caractère de type n dans TiO_x[24], [65], [129]. Le changement de caractère induit par les défauts est également un facteur à prendre en compte pour l'alignement des niveaux d'énergie dans les cellules solaires puisqu'il reflète une modification du potentiel de surface du matériau[59].

De manière générale, l'intégration des couches d'oxydes de titane dans les cellules solaires organiques résulte en un challenge supplémentaire qui correspond à l'apparition d'une forme en « S » typique dans les courbes de courant-tension (I-V) des cellules[130]. En effet, dans ces cellules solaires, les courbes I-V présentent une forme en S qui se traduit par un facteur de remplissage (FF) faible et

donc par de mauvaises performances[131]. Cette caractéristique disparait cependant après que la cellule ait été exposée à des rayonnements UV, ce phénomène est connu sous l'appellation « light-

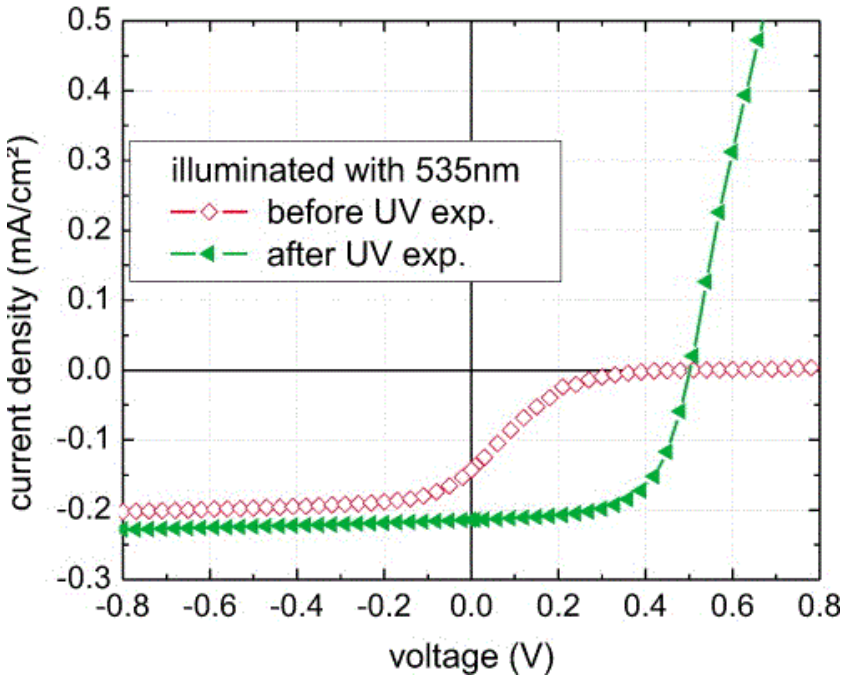

Figure 43 : Présentation du phénomène de "light-soaking" dans les cellules solaires organiques utilisant des couches d'oxydes métallique. La courbe I-V présentant la forme caractéristique en S des cellules non exposées à l'UV est présentée en losanges blanc, la courbe obtenue après exposition de la cellule à l'UV est présentée en triangles verts [131].

soaking issue »[130], [131]. Les courbes I-V des cellules solaires montrant la présence de ce phénomène sont présentées en Figure 43[131]. L'origine exacte de ce comportement dans les cellules utilisant des oxydes métalliques reste encore débattue[130], [132]. Cependant, la surface de TiO_x est connue pour chemisorbés des atomes d'oxygènes chargés négativement qui induisent une courbure de bande à la surface de l'oxyde[131]. La désorption de ces atomes d'oxygène induite par l'exposition à des rayonnements UV résulterait en une diminution du travail de sortie de TiO_x et améliorerait ainsi l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface TiO_x/semi-conducteur organique[131]. La réduction du travail de sortie de l'oxyde après exposition à l'UV résulte en une meilleure injection des électrons du semi-conducteur dans la couche d'oxyde et ainsi, dans l'amélioration des performances de la cellule. L'existence d'une barrière de potentiel entre les niveaux de transport d'électron avant exposition à l'UV a notamment été mis en évidence par Trost et al. aux interfaces TiO_x/C_{60} et ZnO/C_{60}[130]. La nécessité d'une préexposition des cellules solaires organiques à un rayonnement UV est problématique car les cellules contiennent des matériaux organiques sensibles qui doivent être protégés des rayons UV pour garantir une longue durée de vie des cellules. Ainsi, des filtres UV sont nécessaires[133] et rendent impossible la préexposition de la cellule à l'UV et limite donc les cellules à de faibles performances. Récemment, Mirsafaei et al. ont mis en évidence une méthode de préparation de couches minces de TiO_x par sputtering à basse température[53]. L'utilisation de ces couches permet l'obtention de cellules solaires organiques à hautes performances sans forme en S des courbes I-V et ainsi, sans la nécessité d'une préexposition des cellules à l'UV.

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est de mettre en évidence les propriétés électroniques des couches de TiO_x produites par sputtering à basse température. Pour ce faire, une étude de l'interface entre TiO_x et une molécule modèle, C_{70}, est réalisée par photoémission afin de mettre en évidence, notamment, la composition chimique de l'oxyde et l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface C_{70}/TiO_x. La connaissance de ces propriétés à l'interface permet de comprendre

la bonne injection des électrons de C_{70} dans TiO_x et d'expliquer la haute performance des cellules solaires associées sans préexposition à l'UV.

B. Interface C_{70}/TiO_x

i. Dépôt de C_{70} in-situ et évolution des niveaux de cœur

Les propriétés électroniques de l'interface C_{70}/TiO_x sont révélées par photoémission. Les mesures ont été réalisées au Synchrotron ELETTRA à la station ALOISA, présentée au Chapitre II. Pour ce faire, les différentes contributions spectrales de l'échantillon ont été suivies à différentes étapes de dépôt de C_{70} in-situ. Les couches minces de TiO_x ont été préparées par une méthode de sputtering à 150°C rapportée en 2020[53]. L'étude a été menée en collaboration avec l'équipe *Organic Photovoltaics* (OPV) de NanoSYD à l'Université du Syd Danemark.

L'analyse du diffractogramme de DRX des couches de TiO_x réalisé préalablement, Figure 44, révèle la présence d'une phase anatase majoritaire du matériau et de la présence d'une phase rutile

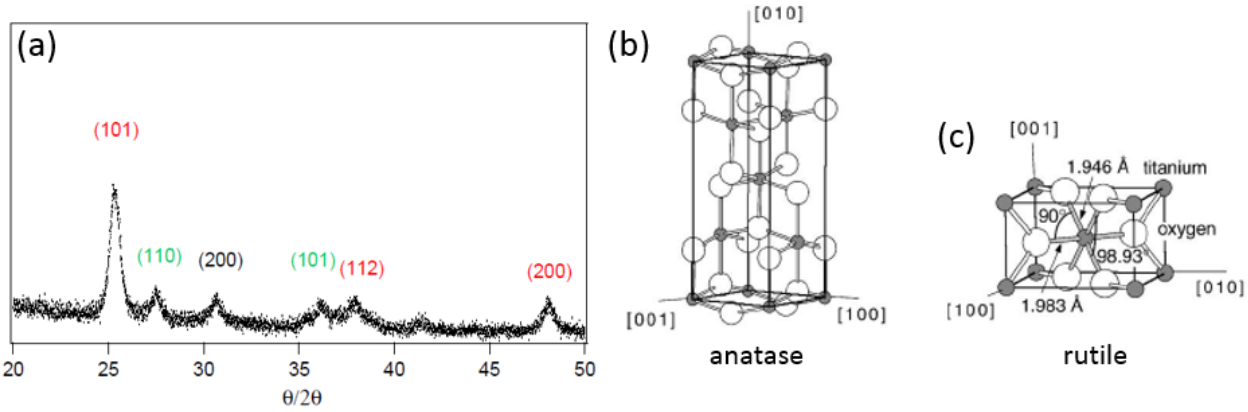

Figure 44 : (a) Diffractogramme de rayons X réalisé sur la couche de TiO_x produite par sputtering à 150°C. Les pics associés à la structure anatase de TiO_2 sont indiqués en rouge, ceux associés à la phase rutile en vert. Le pic du substrat ITO est indiqué en noir.. Les structures cristallographiques des phases anatase (b) et rutile (c) sont présentées à titre indicatif [119].

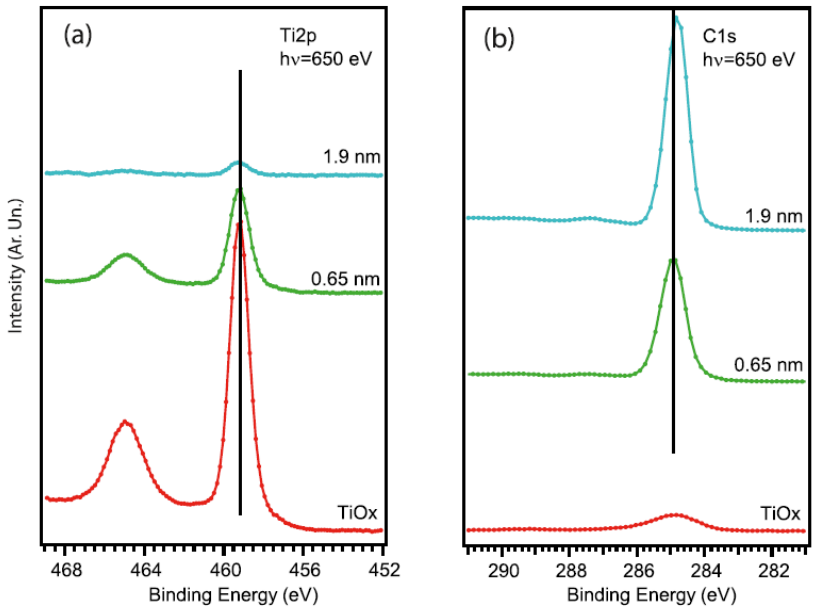

Figure 45: Spectre du Ti 2p (a) et du C 1s (b) pour différentes épaisseurs de C_{70} sur TiO_x[134].

dans une moindre mesure. Les molécules de C_{70} sont déposées sous vide, in-situ, par évaporation thermique sur la surface de TiO_x préalablement dégazée à 150°C pour limiter la contribution due à la contamination de carbone. Le dépôt de C_{70} est contrôlé par une balance a quartz et l'épaisseur du

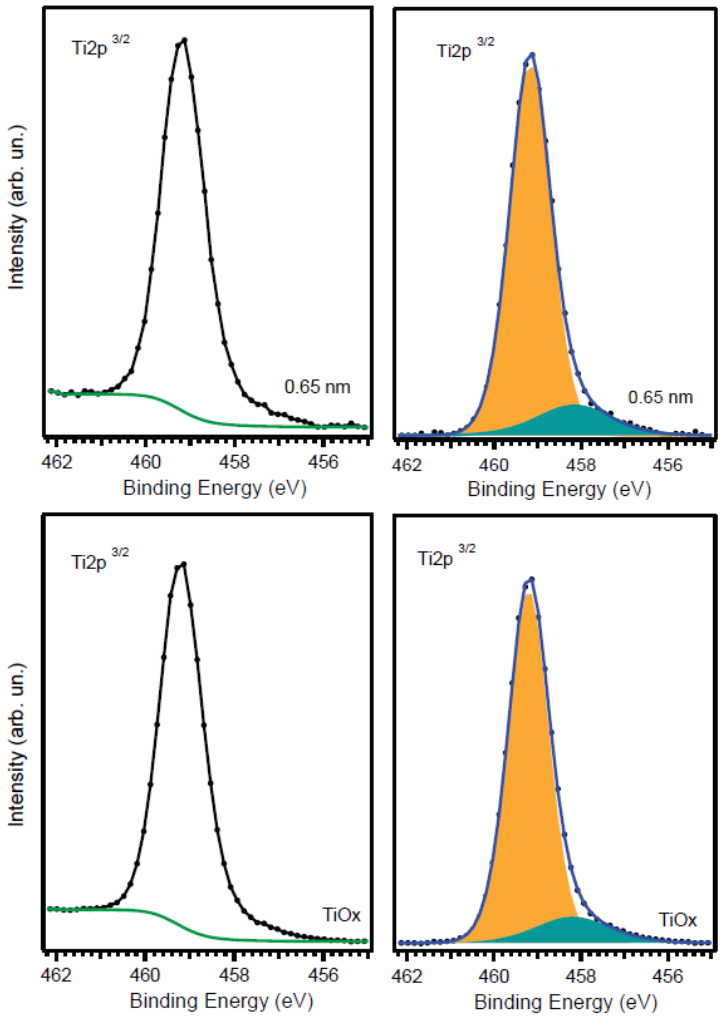

Figure 46: Spectre du $Ti2p_{3/2}$. Gauche: données brutes (noir) et background Shirley (vert). Droite : Signal sans background déconvolué (orange Ti^{4+}, bleu Ti^{3+}) pour TiO_x pristine (bas) et 0.65nm de C_{70} sur TiO_x (haut) [134].

Tableau 1: Paramètres d'ajustement de la déconvolution du niveau $Ti2p_{3/2}$ [134].

Sample	Component	Binding Energy (eV)	FWHM (eV)
Pristine TiO_x	Main Component	459.20	1.1
	Shoulder	458.19	2.0
0.65nm of C_{70}	Main Component	459.18	1.1
	Shoulder	458.16	2.0

dépôt est estimé par l'atténuation du signal du substrat[86]. L'évolution des niveaux de cœur Ti 2p et C 1s à différentes étapes de dépôt de C_{70} est présentée Figure 45. L'analyse des composantes provenant de l'échantillon de TiO_x pristine montre une faible quantité de carbone résiduelle en surface (Figure 45(b)). La déconvolution du signal de Ti 2p est présentée Figure 46[134]. Le spectre de Ti 2p révèle deux composantes, à 459.20eV et 458.19eV respectivement associées aux degrés d'oxydation Ti^{4+} et Ti^{3+}. Le détail des ajustements est résumé dans la Tableau 1. L'analyse des composantes indique que 78% du signal du niveau Ti 2p provient de la composante Ti^{4+} tandis que la composante de Ti^{3+}

représente 12% du signal. Les épaisseurs des couches de C_{70} dénotées Figure 45 et Figure 46 ont été estimées en utilisant la diminution du signal de Ti 2p par la méthode de la surcouche[86], en considérant le substrat comme semi-infini et la couche de C_{70} comme homogène. En effet, dans ce cadre, l'intensité, *I*, associée au signal du niveau de cœur du substrat après dépôt, est reliée à l'intensité du même signal avant dépôt, I_0, par la formule :

$$I = I_0 e^{\frac{-d}{\lambda \cos(\theta)}}$$

Dans laquelle *d* représente l'épaisseur moyenne de la couche déposée, λ le libre parcours moyen inélastique des électrons à énergie cinétique donnée et θ correspond à la géométrie de l'expérience, qui dans le cadre d'une émission normale à la surface est nul. Les spectres de Ti 2p ont tous été obtenus en utilisant une énergie de photon de 650eV. Les valeurs de libre parcours moyen inélastique à cette énergie cinétique ne dévie que peu entre le graphite, le diamant, le verre de carbone[135] ou encore C_{60}[136], ainsi, la valeur de λ du graphite est utilisée pour calculer les épaisseurs des couches[135]. Les détails des paramètres de calculs des épaisseurs sont présentés en Tableau 2. La première étape de

Tableau 2: Estimation de l'épaisseur moyenne des couches de C_{70} à différentes étapes de dépôt [134].

Deposition	Ti $2p_{3/2}$ Kinetic Energy (eV)	λ(nm)	I_0	I	d(nm)
1^{st} deposition of C70	190.8	0.58	783	266	0.63
2^{nd} deposition of C70	190.8	0.58	783	32.5	1.9

dépôt de C_{70}, dont l'épaisseur moyenne est estimée à 0.63±0.10nm, pourra également être nommée « interface » dans le texte. A l'interface avec C_{70}, la composition du signal de Ti 2p n'est pas modifiée, la composante Ti^{4+} y représente 77.5% (Figure 46) et l'énergie de liaison est inchangée dans la limite de résolution de la mesure de 30meV. A couche plus épaisse, la composition du Ti 2p n'est pas modifiée (Figure 45), en revanche, le pic de C 1s associé aux molécules montre lui une déviation de 0.1eV entre 0.63nm et 1.9nm d'épaisseur. L'énergie de liaison du C 1s pour la couche plus épaisse est

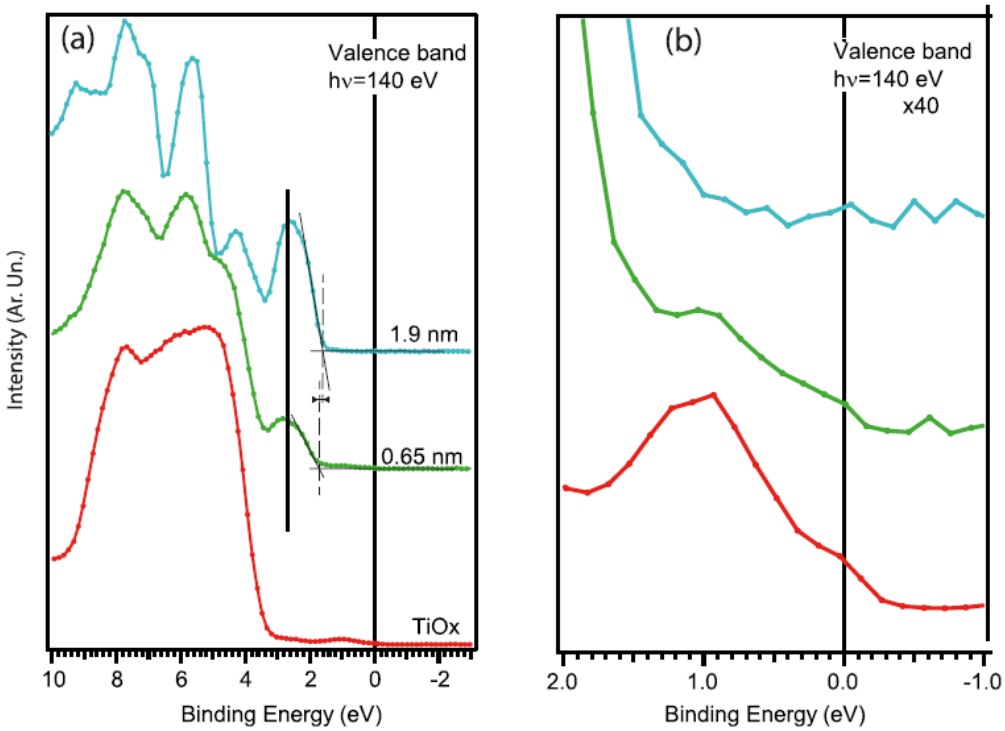

Figure 47 : Bande de valence (a) et zoom sur la région du niveau de Fermi (b) pour différentes épaisseurs de C70. Le maximum de la bande de valence est indiqué en pointillé [134].

trouvée à 284.83eV et correspond aux couches épaisses de C_{70}[137]. La bande de valence aux différentes épaisseurs est présentée Figure 47. La bande de valence de la surface de TiO_x pristine montre une composante à 1eV d'énergie de liaison qui peut être attribuée aux électrons provenant des lacunes d'oxygène qui remplissent partiellement les orbitales Ti 3d dans la région de surface de TiO_x[127]. Une légère marche est également observée au niveau de Fermi, dénotant un léger caractère métallique à la surface de TiO_x. Une composante caractéristique des orbitales HOMO de C_{70} est visible dès la première étape de dépôt, à environ 2.65eV d'énergie de liaison (Figure 47(a)). Cette composante dévie de 0.1eV vers les plus basses énergies de liaison lorsque le dépôt atteint 1.9nm. Cette déviation est similaire à celle observé sur le niveau C 1s précédemment, ces deux résultats peuvent s'expliquer par l'apparition d'une courbure de bande à l'interface entre C_{70} et TiO_x. Une observation similaire a été faite à l'interface C_{60}/TiO_x[130]. La composante des défauts de TiO_x à 1eV (Figure 47(b)) est également présente à l'interface mais ne l'est plus lorsque la couche de C_{70} est épaisse. Comme le présentera la partie suivante, la réduction d'intensité de ce signal à 1eV liée au dépôt de C_{70} n'explique pas entièrement l'intensité observé à l'interface.

ii. Estimation du taux de couverture et défauts dans le gap

Afin de mieux comprendre l'interface, une estimation du taux de la couverture de la surface de TiO_x par les molécules de C_{70} est nécessaire. Pour ce faire, les données cristallographiques de C_{70}[138] ont été utilisées pour approximer chaque molécule comme étant une sphère de 0.74nm de diamètre. A l'interface, l'épaisseur moyenne de la couche de C_{70} (0.63nm) semble plus faible que le

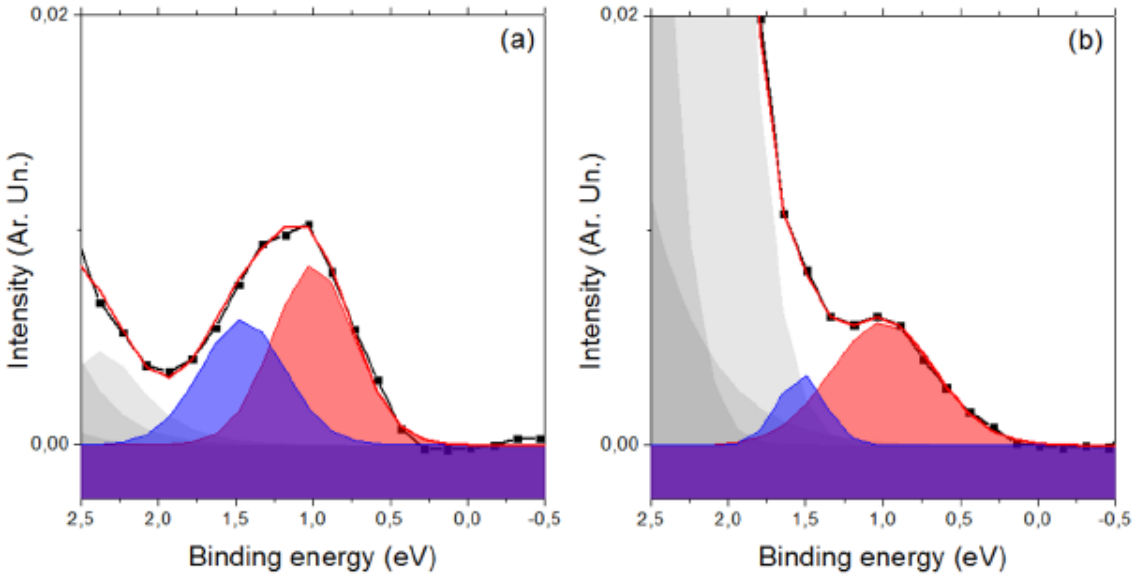

Figure 48: (a) Bande de valence pour la surface pristine de TiO_x et (b) l'interface. La courbe en noir représente les données brutes, les défauts sont mis en évidence par les composantes bleues et rouges, les composantes grise correspondent à la bande de valence, la courbe en rouge représente l'enveloppe totale des composantes [134].

diamètre moyen d'une molécule de C_{70}, indiquant donc en première approximation que la couche est inhomogène et inférieure à une monocouche. La couche est alors interprétée comme une partie provenant de la surface de TiO_x couverte par une couche de 0.74nm de carbone et une partie non couverte. Avec ce modèle simple pour l'interface et en utilisant à nouveau la méthode de calcul de surcouche, l'intensité des signaux mesurés se résume de la manière suivante :

$$I_{interface}^{experimental} = I^{surface\ non-couverte} + I^{surface\ couverte}$$

$$I_{interface}^{experimental} = \alpha I_0 + (1-\alpha) I_0 e^{\frac{-d_{C70}}{\lambda}}$$

Où α représente la taux de la surface de TiO_x non couverte par C_{70}, d_{C70} correspond à l'approximation de 0.74nm de carbone, et λ le libre parcours moyen inélastique (Tableau 2). L'intensité du pic de Ti

Tableau 3: Paramètres de déconvolution de l'état de défaut à 1eV pour la surface pristine de TiOx et l'interface [134].

Sample	Binding Energy (eV)*	FWHM (meV)*	Total Defect Area (a.u.)
Pristine TiO_x (i)	1.00	615	1
Pristine TiO_x (ii)	1.45	645	
Interface (i)	1.00	780	0.6
Interface (ii)	1.52	360	

$2p_{3/2}$ correspond à 34% du signal enregistré sur la surface avant dépôt et d'après cette formule, correspond environ à 90% de surface de TiO_x couverte par des molécules de C_{70}, à ±5%. Cette approximation simple considère que la partie couverte de la surface est faite d'une couche homogène d'un matériau de carbone de 0.74nm. Le résultat exposé ici peut être différent en prenant en compte d'autres paramètres, comme par exemple la formation d'agglomérats de C_{70}, qui indiquerait une partie plus importante de la surface non recouverte. L'analyse plus poussée de la bande de valence pour la surface d'oxyde pristine et l'interface est montrée en Figure 48. Après soustraction d'un fond en marche (afin de retirer la partie du signal associée au caractère métallique), le signal à 1 eV semble posséder deux composantes, présentes sur les deux spectres. Les paramètres des ajustements sont donnés en Tableau 3. La présence de ces deux composantes pourrait avoir pour origine différentes reconstruction de la surface de TiO_x[139]. Ainsi, le signal total correspondant à la somme des deux composantes, semble correspondre à l'interface à 60% du signal de la surface pristine. Cependant, si l'interface correspond à une surface de TiO_x couverte à 90%, le signal après dépôt devrait représenter seulement 30% du signal avant dépôt. Cette différence de signal, montrant une intensité plus grande qu'attendue à l'interface, suggère que l'état à 1eV à l'interface ne peut pas être expliqué uniquement par l'état de défaut de la couche de TiO_x couverte par C_{70}. L'excès de signal à 1 eV peut être la signature d'un nouvel état à l'interface. Afin de mieux comprendre la nature de cet état, une étude par photoémission résonnante a été réalisée.

iii. Absorption et RESPES : état d'interface

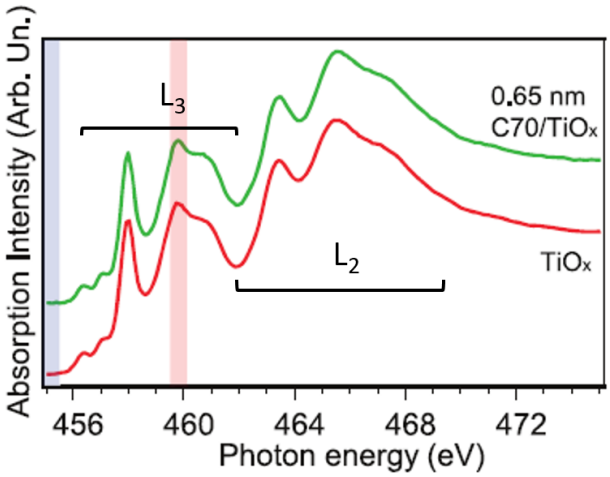

Figure 49 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil $L_{2,3}$ du Ti pour l'échantillon pristine de TiOx (rouge) et l'interface (vert). Les bandes verticales représentent l'énergie de photon utilisée dans les mesures RESPES, hors-résonnance (bleu) et à la résonnance(rouge) [134].

Les mesures d'absorption ont été réalisées au seuil $L_{3,2}$ du Ti pour les échantillons de TiO_x pristine et de l'interface, et sont présentées Figure 49[134]. Ces spectres résultent de l'absorption de rayons X correspondant aux transitions des électrons d'un niveau 2p vers un niveau 3d, ayant pour état initial $2p^6 3d^n$ et état excité $2p^5 3d^{n+1}$. De par la dégénérescence du niveau 2p, le spectre d'absorption présente deux composantes principales dans les gammes d'énergies 455-462eV et 462-469eV correspondant respectivement aux transition $2p_{3/2}$ vers 3d (L_3) et $2p_{1/2}$ vers 3d (L_2). Le pic principal à 458eV est associé à la transition vers l'état final $2p_{3/2}3d(e_g)$ tandis que celui à 460eV correspond à un état final $2p_{3/2}3d(t_{2g})$[119]. Ce spectre d'absorption est caractéristique de la phase

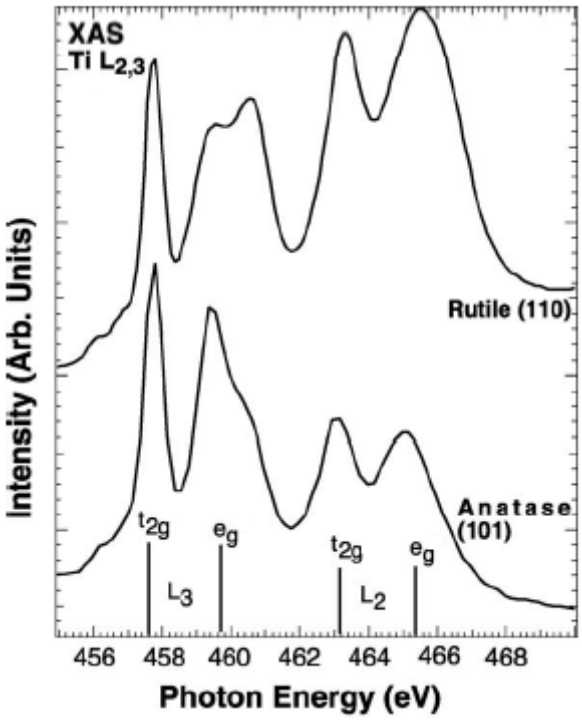

Figure 50 : Spectres d'absorption de rayons X au seuil Ti $L_{2,3}$ dans TiO_2 Rutile et Anatase. Reproduit de [119].

anatase de TiO_2[119], [140], comme le montre la Figure 50 qui présente les spectres d'absorption des phases rutile et anatase et dans lesquels l'intensité relative des composantes t_{2g} et e_g varie avec la phase. Ce résultat est en accord avec les mesures DRX présentées plus haut. Seules de faibles différences sont observées au seuil d'absorption Ti $L_{2,3}$ à l'interface avec C_{70} mais il est difficile d'établir si leur origine provient de l'interface où simplement d'une inhomogénéité de l'échantillon.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'état d'interface présenté dans la sous-partie précédente, des mesures de photoémission résonnante au seuil de Ti ont été réalisées à la fois pour la surface pristine de TiO_x et l'interface. Cette technique peut être utilisée pour explorer la structure électronique des orbitales 3d dans les échantillons de TiO_2[106], [141], [142]. Les aspects théoriques de la photoémission résonante (RESPES) sont exposés au Chapitre II. Avec cette technique, l'énergie de photon est choisie pour correspondre parfaitement à l'énergie de la transition 2p vers 3d du Ti. De cette manière, la section efficace de photoémission est grandement amplifiée et rend la technique beaucoup plus sensible à la présence des états 3d présent dans le gap de TiO_x. Les spectres de RESPES sont présentés en Figure 51. Les spectres hors-résonances ont été obtenus en utilisant une énergie de photon de 455eV, loin des pics d'absorption du seuil $L_{2,3}$ du Ti (bande bleue sur la Figure 49.) tandis que les spectres résonants ont été obtenus avec une énergie de photon correspondant à la transition vers l'état final $2p_{3/2}3d(t_{2g})$ (voir Figure 49, bande rouge). La présence d'une composante satellite

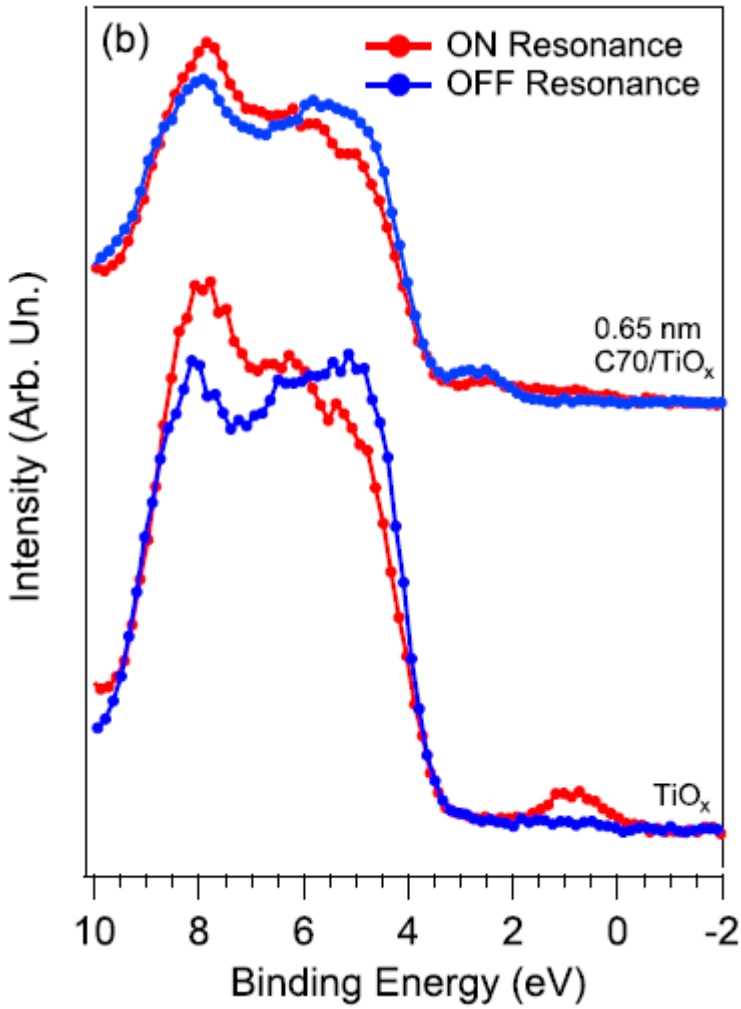

Figure 51: Spectres RESPES de la surface pristine de TiO_x et de l'interface, mesures hors-résonance (bleu) et en résonance (rouge)[134].

empêchait l'exploration d'autres transitions pour les mesures en résonance. En ce qui concerne la surface pristine de TiO_x, on voit sur les spectres une nette différence vers 1eV entre le spectre hors-résonance et celui à la résonance. En effet, bien que ces états soient présents et visible à faible énergie de photon (Figure 47), leur section efficace de photoémission est extrêmement faible à une énergie de photon de 455eV, c'est pour cela qu'ils ne sont pas observables sur le spectre hors-résonance. Or, lorsque l'énergie de photon est en résonance avec la transition Ti 2p vers 3d (t_{2g}), ces états apparaissent dans le spectre de photoémission, dénotant la forte augmentation de la section efficace de photoémission à la résonnance. Ces mesures sont répétées à l'interface, Figure 51 (haut), et montrent des résultats très différents. L'apparition d'une nouvelle composante vers 2.65eV dans les spectres hors-résonance et en résonance, est attribué à l'état HOMO de C_{70}, comme observé dans les mesures à faible énergie de photon. Cet état ressort cependant moins dans ces mesures de par la réduction de leur section efficace de photoémission à ces énergies de photon. De plus, on voit que contrairement à la surface pristine de TiO_x, les états dans le gap à 1eV observés à faible énergie de photon pour l'interface également, n'apparaissent pas ici lorsque l'énergie de photon est en résonance avec la transition Ti 2p3d(t_{2g}). Ce résultat suggère que la nature de l'état présent dans le gap à 1eV d'énergie de liaison, est différente à l'interface C_{70}/TiO_x comparé à l'oxyde pristine. En effet, la présence du signal à 1eV dans les mesures RESPES à la surface de la couche de TiO_x pristine est attribué au remplissage partiel des orbitales 3d du titane. L'absence de ce signal dans les mesures RESPES à l'interface indique donc que cet état ne résulte pas des orbitales 3d du Ti à l'interface. Ainsi, l'état à

1eV à l'interface C_{70}/TiO_x est un nouvel état d'interface formé par la mise en contact des deux matériaux. Les différents résultats obtenus sont discutés dans la section suivante.

C. Discussion

Les différents résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de mettre en évidences les propriétés électroniques à l'interface entre C_{70} et TiO_x. L'analyse des niveaux de cœurs révèle, en premier, une stœchiométrie différente de TiO_2 pour la couche d'oxyde par la présence d'une composante de Ti^{3+} dans le spectre du niveau 2p du titane, ainsi que l'absence de courbure de bande

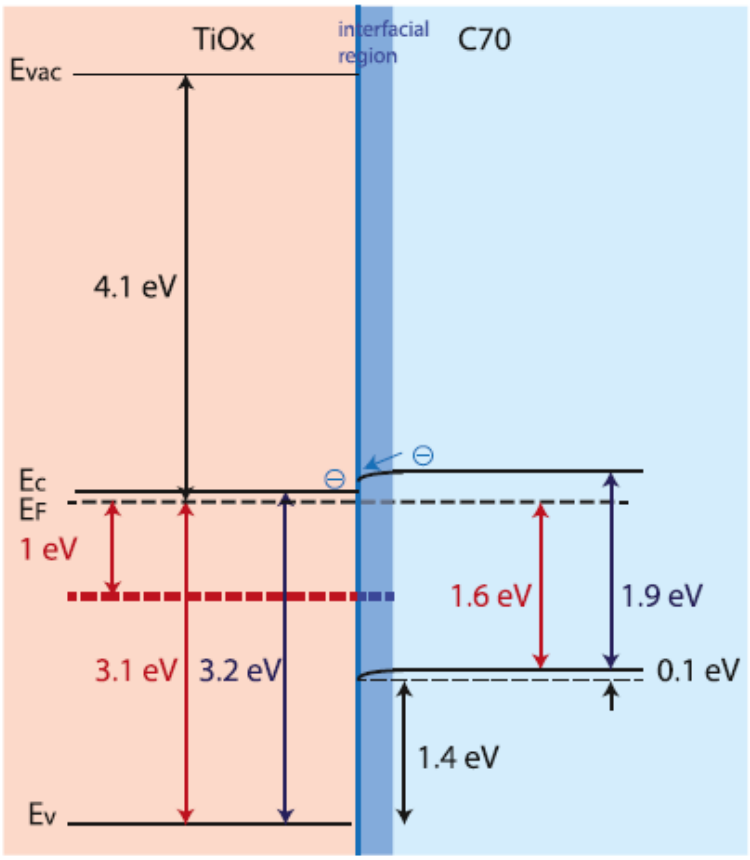

Figure 52: Diagramme des niveaux d'énergie entre TiO_x et C_{70} retracé grâce aux spectres de photoémission [134].

induite dans TiO_x par le dépôt de C_{70}. De plus, l'analyse du spectre du niveau 1s du carbone de C_{70} révèle une énergie de liaison plus faible du niveau lorsque la couche de C_{70} est très épaisse. La même observation est faite du niveau HOMO de C_{70} dans le spectre de la bande de valence et permet de mettre en évidence une courbure de bande dans C_{70} à l'interface avec TiO_x, ou autrement dit, d'une différence de potentiel de 100meV entre les niveaux de C_{70} du matériau en volume et les niveaux à l'interface avec TiO_x. L'analyse de la bande de valence révèle également la présence d'un léger caractère métallique associé à la couche et un état de défaut dans le gap de TiO_x à 1eV d'énergie de liaison. La présence d'états jusqu'au niveau de Fermi pourrait être associée à une autre forme d'états de défauts liées aux atomes de Ti dans TiO_x qui sont généralement situés vers le niveau de Fermi, comme observé par Reckers et al. à la surface (101) de monocristaux de TiO_2 anatase[143]. En revanche, aucune résonance de ces états n'est présente lors des mesures RESPES, ainsi, la densité d'état présente jusqu'au seuil de Fermi est associé à un caractère métallique résiduel des couches de TiO_x produites par sputtering. L'état de défauts à 1ev d'énergie de liaison est attribué aux remplissage partiel des orbitales 3d du titane causé par les lacunes d'oxygène à la surface de l'oxyde. Cet état persiste à

l'interface avec C_{70} et le signal associé est deux fois plus important que s'il résultait des défauts de TiO_x sous la couche mince de C_{70}. Les mesures RESPES réalisées en ajustant l'énergie de photon sur la transition 2p vers 3d du titane (L_3 : $2p_{3/2}3d(t_{2g})$) confirme que l'état observé à 1eV dans le gap de TiO_x pristine résulte du remplissage partiel des états 3d du titane. Les mesures RESPES à l'interface révèle cependant l'absence d'un signal similaire à l'interface entre TiO_x et C_{70}, ce qui indique un nouvel état à l'interface à 1eV d'énergie de liaison. Ces différents résultats permettent de reconstruire un diagramme des niveaux d'énergie à l'interface entre TiO_x et C_{70}, présenté en Figure 52. La position des maximums de bande de valences en énergie est extraite des données présentées en Figure 47. La position des bandes de conduction est, elle, déduite des gaps optiques de 3.2eV pour TiO_x[53] et 1.9eV pour C_{70}[144]. Le travail de sortie de la couche de TiO_x a été mesuré dans une étude précédente sur des échantillons similaires[53], il n'était cependant pas possible d'extraire cette valeur pour l'interface C_{70}/TiO_x à la station ALOISA. Les mesures de photoémission des niveaux de cœurs et de la bande de valence ont mis en évidence une courbure de bande dans la couche de C_{70} à l'interface avec TiO_x d'environ 0.1eV, qui semble indiquer un caractère favorable au transfert des électrons de conduction de C_{70} vers TiO_x. Cependant, la valeur de cette courbure de bande est probablement sous-estimée puisqu'elle résulte de la différence entre une couche que l'on peut considérer épaisse de C_{70} (1.9nm) en photoémission, et d'une couche de 0.63nm de C_{70} qui ne présente probablement pas uniquement une contribution d'interface à cause de l'inhomogénéité de la couche. Les résultats montrés ici diffèrent de ceux présentés par Trost et al.[130] sur des couches de TiO_x préparées par spincoating d'un précurseur à basse température et à l'interface avec C_{60}, où une barrière de potentiel est mise en évidence entre la bande de conduction de TiO_2 et le niveau LUMO de C_{60}. Ces échantillons présentent un comportement en forme S tandis que ceux préparés par la méthode présentée ici ne le montre pas[53]. Dans l'étude présentée par Trost et al., l'interface C_{60}/TiO_x et son rôle dans les propriétés des cellules solaires sont explorés. Les couches minces de TiO_x sont également préparées à basse température mais par deux méthodes différentes, soit par spincoating d'une solution de précurseurs, soit par *atomic layer deposition* (ALD). Les courbes I-V des cellules solaires utilisant ces couches de TiO_x présentent la forme en S caractéristique qui se traduit par la nécessité des cellules à être pré-exposée à l'UV pour obtenir de bonnes performances. Les résultats de l'étude de l'interface C_{60}/TiO_x par photoémission de Trost et al. sont présentés en Figure 53. La couche de C_{60} est évaporée thermiquement sur le substrat de TiO_x in-situ. L'analyse des spectres du niveau 2p du titane au cours du dépôt, Figure 53(a) révèle des résultats similaires à ceux présentés dans ce chapitre, à savoir, la présence de deux composantes dont une, majoritaire, attribuée aux atomes de titane dans l'état Ti^{4+} tandis que l'autre composante à plus faible énergie de liaison est associée à du Ti^{3+}. Ce résultat montre la réduction partielle du TiO_x en surface ainsi qu'une stœchiométrie à la surface qui diffère de TiO_2. La présence de Ti^{3+} est attribuée par Trost et al. aux défauts d'oxygène en surface. De plus, les composantes du Ti 2p ne subissent pas de décalage en énergie de liaison au fur et à mesure du dépôt de C_{60}, ce qui également le cas à l'interface TiO_x/C_{70} présentée dans ce chapitre. Ce résultat est interprété comme l'absence d'une courbure de bande induite dans TiO_x par C_{60}. Le film pristine de TiO_x montre également une composante résiduelle de carbone, Figure 53(b), associée aux résidus de la solution de précurseurs. L'épaisseur des couches de C_{60} déposée progressivement évolue entre 0.6Å pour la couche la plus fine jusqu'à 20Å. Le spectre du niveau 1s du carbone révèle une unique composante associée au C_{60}, dont l'énergie de liaison diminue de au fur et à mesure du dépôt de C_{60} jusqu'à atteindre un décalage de 200meV pour la couche de 20Å d'épaisseur. Le spectre de la bande de valence révèle l'apparition d'une composante vers 2.5eV d'énergie de liaison après dépôt de C_{60}, attribuée au niveau HOMO des molécules. Cet état subit également une réduction d'énergie de liaison au cours du dépôt, qui atteint également 200meV pour la couche de 20Å. Ce décalage similaire du niveau C 1s et du niveau HOMO de C_{60} au cours du dépôt est attribué à une courbure de bande dans C_{60} à l'interface avec TiO_x. Aucun état à 1eV d'énergie de liaison n'est mis en évidence pour la couche

de TiOx pristine ou après dépôt de C_{60}. Cette observation suggère que si des défauts sont présents à la surface de la couche de TiO_x, leur nature est différente que dans le cas des couches de TiO_x préparées par sputtering ou en trop faible quantité pour être mesuré. Les valeurs du maximum de la VB dans TiO_x ainsi que du maximum de l'état HOMO dans C_{60} ont permis, à l'aide des gaps optiques, à Trost et al. de reconstruire le diagramme d'alignement des bandes à l'interface C_{60}/TiO_x, présenté en Figure 53(d). Les niveaux d'énergie à l'interface montrent l'existence d'une barrière de potentiel entre la bande de conduction de TiO_x et l'état LUMO de C_{60}. La présence de cette barrière de potentiel est défavorable

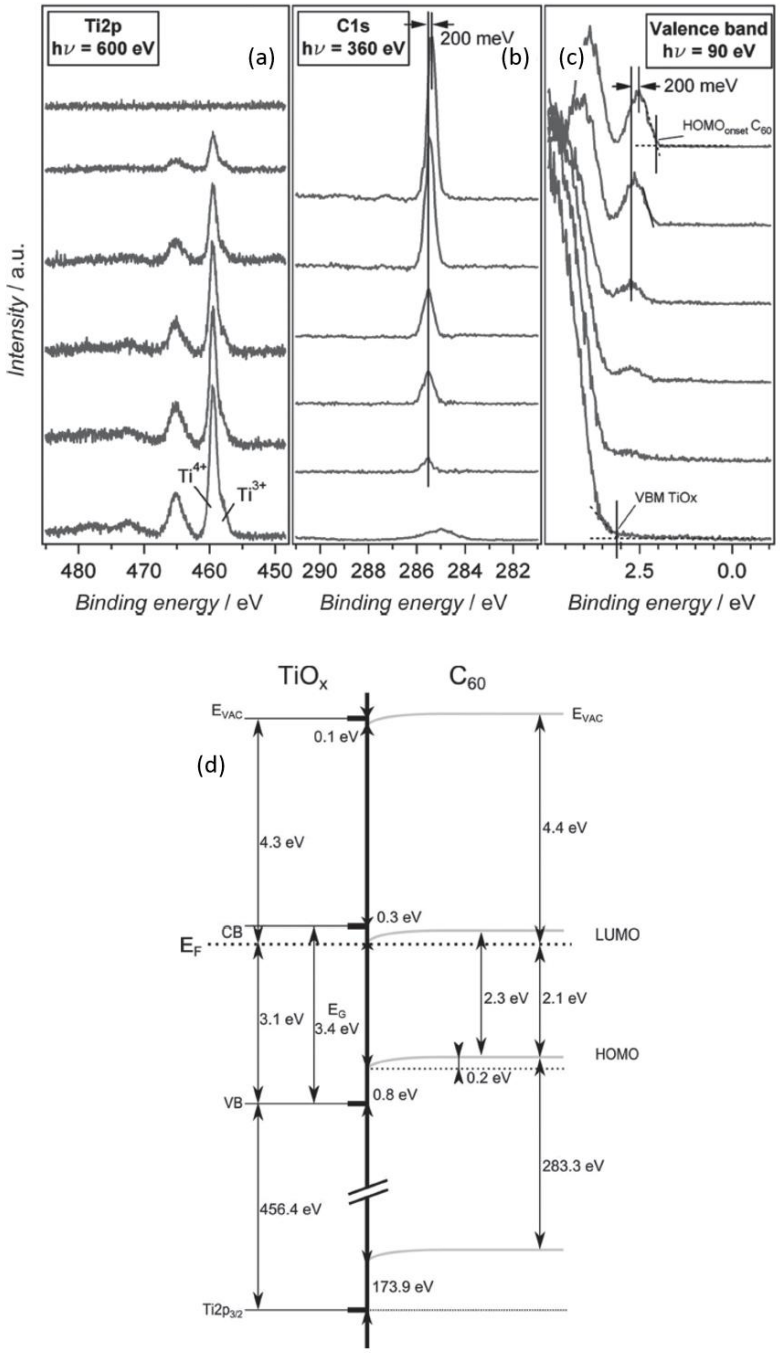

Figure 53 : Résultats des mesures de photoémission à l'interface C_{60}/TiO_x de l'étude de Trost et al. [130]. Les spectres des niveaux de coeurs de (a) Ti 2p,(b) C 1s ainsi que (c) la bande de valence sont présentés aux différentes étapes de dépôt de C_{60} sur TiO_x sous vide. Les différentes informations sont utilisées pour reconstruire le diagramme des niveaux d'energie à l'interface C_{60}/TiO_x (d).

pour l'extraction des électrons de C_{60} vers TiO_x et est interprétée comme la cause de la forme en S des courbes I-V des cellules solaires associées.

L'absence de barrière de potentielle entre le niveau LUMO de C_{70} et la bande de conduction de TiO_x, présentée ici, favorise l'extraction des électrons de C_{70} vers la couche de TiO_x et explique les bonnes performances des dispositifs organiques à bases de TiO_x (préparées par sputtering) sans la nécessité d'une préexposition à l'UV. Les mesures RESPES montrent que les états de défauts provenant de Ti disparaissent à l'interface avec C_{70} tandis qu'un état à la même énergie subsiste lorsque l'énergie de photon utilisée est de 140eV (Figure 47(b)), qui semble indiquer la formation d'un état d'interface avec C_{70}. Cette conclusion est en cohérence avec l'analyse de la bande de valence. En effet, une première estimation de l'épaisseur de la couche de C_{70} à l'interface a été réalisée par la mesure de l'atténuation du niveau de Ti 2p et indique une couche d'une épaisseur de 0.63nm. Prenant en compte la taille des molécules de C_{70}, cette couche a ensuite été estimée recouvrir 90% de la surface de TiO_x dans un modèle simple. Les états de défaut observés dans la bande de valence à 1eV à l'interface devraient donc correspondre à 10% de surface de TiO_x non couverte et 90% de signal enterré sous du C_{70}. Cependant, les données de la bande de valence indiquent que le signal est deux fois plus important que cette estimation. Cette observation est une première mise en évidence que le signal à 1eV observé à l'interface ne vient pas uniquement des états de défaut de la couche de TiO_x en dessous et qu'un nouvel état provenant de C_{70} s'y ajoute. Cette observation est ensuite renforcée par les mesures RESPES qui montrent que cet état à 1eV n'est plus relié aux orbitales Ti 3d à l'interface avec C_{70}. Ces informations semblent donc ensemble montrer la formation d'un état d'interface entre C_{70} et TiO_x mettant probablement en jeu les orbitales Ti 3d initialement remplies de manière partielle pour la surface TiO_x pristine. Un tel comportement d'interface a déjà été rapporté pour les systèmes ZnO/C_{60}[145], $PTCDI/TiO_2$[129] ou encore $Ru(II)\text{-dye}/TiO_2$[146]. Il est démontré à ces deux dernières interfaces que les états de défauts provenant de Ti à la surface de l'oxyde se transforment en un nouvel état à l'interface avec les molécules organiques. Dans ces deux systèmes également, l'énergie de liaison de l'état d'interface semble très proche de l'énergie des états de défauts initiaux, ce qui est le cas également ici. Ainsi, ces observations pourraient expliquer que les dispositifs à base de TiO_x préparés par sputtering ne montrent pas de comportement en forme S. En effet, les lacunes d'oxygènes présentes à la surface de TiO_x induit un surplus d'électrons qui s'accumulent à la surface. L'adsorption des molécules de C_{70} induit une modification de la nature de ces états de défaut. Le rôle exact de ce nouvel état d'interface dans les propriétés de transport entre C_{70} et TiO_x dans les dispositifs reste cependant à explorer. La position en énergie de ce nouvel état (à 1eV du niveau de Fermi) suggère qu'il n'est pas favorable à jouer un rôle direct dans l'extraction des charges à l'interface, cependant il est possible qu'il soit nécessaire à l'alignement de bandes sans barrière de potentiel qui est observé.

Les différents résultats présentés dans cette partie ont permis de mettre en évidence les propriétés électroniques à l'interface entre C_{70} et TiO_x, et ainsi, ont permis d'expliquer les bonnes performances des cellules solaires utilisant des couches de TiO_x produites par sputtering à basse température (150°C), à travers un alignement des niveaux d'énergies favorable à l'extraction des électrons par la couche de TiO_x.

Le chapitre suivant s'intéresse à l'intégration des nanocristaux de pérovskite dans les cellules solaires hybrides et vise à mettre également en évidence les différentes propriétés d'extraction des charges aux interfaces avec les couches ETL et HTL.

CHAPITRE IV : Nanocristaux de pérovskite

Ce chapitre explore la question de l'intégration des nanocristaux de pérovskites de plomb (PNC) dans les cellules solaires nouvelle génération. Ce matériau très prometteur, présentant de multiples propriétés optoélectroniques avantageuse, a généré un engouement particulier ces dernières années. Les différentes propriétés qui rendent ces matériaux attrayant pour les cellules solaires seront présentées dans un premier temps, suivies par les propriétés optiques et structurales obtenues à l'INSP. Les propriétés de transport des films de PNC seront ensuite présentées et suivies de la mise en évidence de la nature chimique et des propriétés électroniques aux sein de ce matériau. Pour finir, l'évolution de ces propriétés aux interfaces avec des couches de transport types sera présentée. Ces résultats seront ensuite discutés et une ouverture sera proposée sur une nouvelle technique de dépôt sous vide pour des mesures in-situ.

A. Introduction

Les nanocristaux de pérovskite de plomb halogénées (PNC) apparaissent aujourd'hui comme des matériaux prometteurs pour différentes applications dans l'optoélectronique. Etudiées pour leur propriétés optoélectroniques exceptionnelles [147], les nanocristaux de pérovskites ont été synthétisés la première fois en 2015[148], leur meilleure stabilité structurale à température ambiante a motivé leur rapide intégration dans les cellules solaires qui ont très rapidement dépassé les performances des cellules solaires à base de nanocristaux de PbS [54]. Seulement quelques années après, l'efficacité des cellules à base de nanocristaux de pérovskite se rapproche rapidement de celles à base de couches mince de pérovskite polycristalline, avec un PCE certifié de 16.6%[149] en 2020 pour les cellules à base de PNC contre un peu moins de 25% pour les couches minces polycristallines aujourd'hui[150]. Les nanocristaux de pérovskites présentent de sérieux avantages comparés aux couches minces en présentant notamment une plus grande stabilité structurale[54], [151], cependant certains aspects restent encore à améliorer comme la réactivité face à l'environnement. De plus, une meilleure compréhension de la structure électronique à l'échelle de l'eV et les propriétés électroniques aux interfaces sont des aspects cruciaux à maitriser pour l'optimisation de cellules solaires. Ce chapitre présentera chacun de ces aspects, en commençant par une présentation des propriétés générales du matériau, pour introduire ensuite les spécificités liées aux nanocristaux de pérovskites et pour finir sur les aspects propres aux dispositifs optoélectroniques.

i. Histoire et développement

Les premières traces de pérovskites halogénées remontent au siècle dernier, avec dès 1958 des premiers articles sur la famille $CsPbX_3$ cristallisant dans une structure pérovskite et présentant des propriétés de photoconductivité [152]. Par la suite, vers les années 80 la famille $MAPbX_3$[153] a été synthétisée et des premiers travaux sur la conductivité ionique dans $CsPbX_3$ [154] sont rapportés. Ce n'est cependant qu'en 2009 que ce matériau est utilisé dans une structure de cellule solaire comme matériau actif[155] atteignant une efficacité de moins de 4% et présentant des problèmes de stabilité, qui n'ont pas généré un intérêt pour la communauté de recherche des cellules solaires. C'est vers 2012, lorsque différents travaux de recherche ont coïncidé et montré des cellules solaires à base de pérovskite avec une efficacité de l'ordre de 10% [156]–[158] que l'intérêt pour les pérovskites a explosé (voir Figure 54[159]). Depuis, les pérovskites halogénées ont su attirer une énorme communauté de recherche mondiale, faisant de ces matériaux l'un des concurrents les plus prometteur pour le développement de cellules solaires de nouvelle génération, avec des efficacités

proches de 25% aujourd'hui en 2021 pour les cellules solaires à base de couches minces polycristallines de pérovskite[150].

L'histoire des nanocristaux colloïdaux de pérovskite (PNC), elle, trouve ses origines dans le succès déjà rencontré des formes nanocristallines de semi-conducteurs conventionnels (CdSe, CdTe, PbSe, et similaires)[160]. En 2015 apparait la synthèse par injection à chaud de la famille $CsPbX_3$ sous

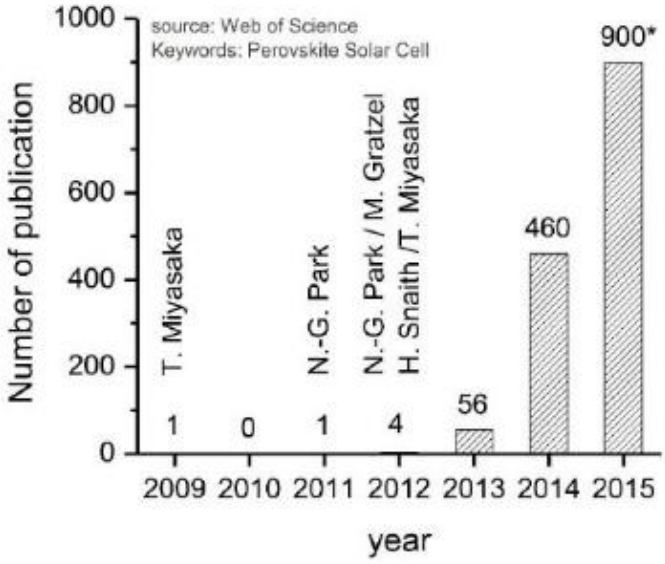

Figure 54. Nombre de publications ayant pour mot clef "perovskite solar cell" au cours du temps [159].

forme de nanocristaux colloïdaux[148]. Les différentes propriétés qui rendent les PNC avantageux seront présentées plus loin, parmi celles-ci peuvent être mises en avant leur facilité de synthèse et de dépôt, une meilleure stabilité de la phase cristalline du matériau à température ambiante et un fort rendement de photoluminescence sur tout le spectre visible et cela sans la nécessité de structure cœur-coquille complexe habituellement associée aux nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs conventionnels. La meilleure stabilité de phase cristalline des PNC comparés au films polycristallins se traduit également dans la rapide intégration des PNC dans des dispositifs solaires. En effet, seulement un an après leur synthèse, des cellules solaires de PNC présentent un PCE d'un peu plus de 10%[54] et atteignent aujourd'hui des PCE de 16.6% [149] qui se rapprochent de plus en plus de l'efficacité des cellules à base de couches minces polycristallines. Cette rapide augmentation de l'efficacité chez les cellules à base de PNC s'accompagne également d'une importante amélioration de la stabilité des performances de la cellule, en effet, une cellule de nanocristaux de $FAPbI_3$ retient 100% de son efficacité pendant plus d'un mois là où une cellule à couches minces polycristallines de $FAPbI_3$ en aura perdu 70%[161]. Les différents avantages des PNC en font dès lors un matériau très prometteur pour des applications en optoélectronique, et tout particulièrement dans le secteur des cellules solaires.

ii. Structure pérovskite

La structure cubique AMX_3 des pérovskites halogénées est composée d'ions halogènes X^- (X= Cl, Br ou I), d'ions métalliques M^{2+} (M étant principalement du Pb, du Sn ou du Ge) ainsi que d'un ion A^+ correspondant principalement soit à du Cs^+, soit à la molécule méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (abrégé MA^+) ou encore au formamidinium $HC(NH_2)_2^+$ (abrégé FA^+). Dans cette structure, chaque ion M est entouré de 6 ions halogènes X, qui forment des octaèdres joints par leur coins, entre lesquels se trouvent les ions A, comme décrit sur la Figure 55. Cette structure cubique de pérovskite, que l'on

appelle aussi phase-α, ne peut être obtenue que si les différents ions A,M et X satisfont au critère de tolérance de Goldschmidt[162] : soit le facteur de tolérance t, correspondant à la stabilité structurale, avec $t = \frac{R_A + R_M}{\sqrt{2}R_X + R_M}$ où R_A, R_M et R_X correspondent respectivement aux rayons ioniques des ions A^+, M^{2+} et X^-, la structure pérovskite est stable si le facteur de tolérance *t* est proche de 1. Les valeurs exactes que peut prendre *t* restent cependant encore une question ouverte et au cœur de la recherche de nouvelles structures pérovskites et au-delà[162], [163], et dont le cœur de la problématique est l'estimation des rayons ioniques[164], [163]. De nouvelles méthodes de calculs utilisant des approches du facteur de tolérance différentes sont également rapportés, et permettent aujourd'hui d'expliquer la stabilité de certaines structures pérovskites et double-pérovskite ($A_2MM'X_6$)[165]. Ces nouvelles méthodes de calcul suggèrent aussi l'existence d'autres composés stables, composés par exemple d'amines protonées (A) telles que NH_4^+ ou NH_3OH^+, d'autres métaux divalents (M) tels que le Cu^{2+} ou le Zn^{2+} ou encore des espèces chimiques comme $(HCOO)^-$ ou N_3^- en position X[163].

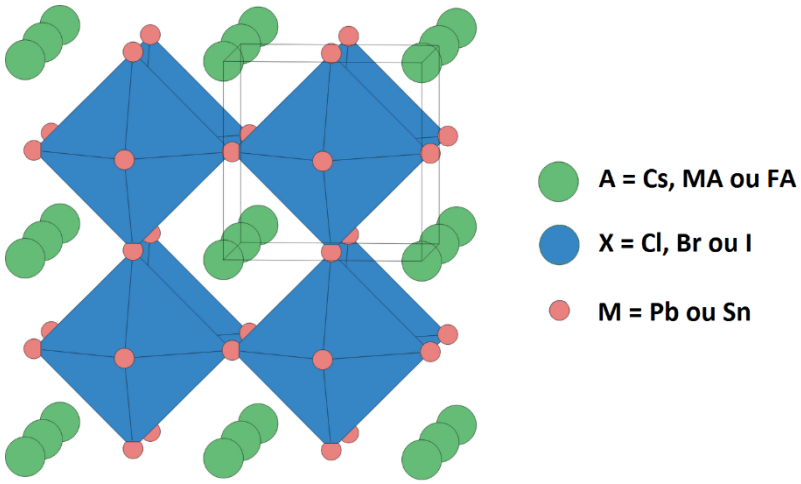

Figure 55. Structure pérovskite AMX_3.

iii. Stabilité de phase et nanocristaux

Cependant, de par la nature ionique des liaisons entre les différents composants de la structure AMX_3, plus souple que les structures à liaisons covalentes d'autres semi-conducteurs[147], les pérovskites halogénées sont connues pour présenter de multiples phases cristallines au-delà de la phase alpha d'intérêt pour des applications optoélectroniques, et ce, en fonction de la température[166]–[168]. En effet, comme le résume la Figure 56[168], la phase α n'est souvent pas stable à température ambiante et laisse place aux phases photoactives beta et gamma ou à la phase non-pérovskites delta (ou phase jaune) non-photoactive dans les dispositifs, qui est la plus stable à température ambiante pour $FAPbI_3$ et $CsPbI_3$ par exemple[168]. Ainsi, même si la phase photoactive peut être obtenue en synthèse, la transformation vers la phase jaune (i.e. à grand gap d'énergie) est inévitable en l'état lorsque le matériau est à température ambiante, et est également accélérée par la présence d'humidité [169].

Plusieurs axes sont alors explorés pour palier à ce problème de stabilité de la phase α[168], notamment par l'utilisation du matériau sous forme nanocristalline. En effet, le plus grand ratio surface/volume mène à une plus grande énergie de surface chez les nanocristaux, résultant en une diminution drastique du taux de conversion thermodynamique de la phase alpha à delta et permettant ainsi

d'obtenir des matériaux stables à température ambiante et ce notamment chez $CsPbI_3$ et $FAPbI_3$ [10] [21].

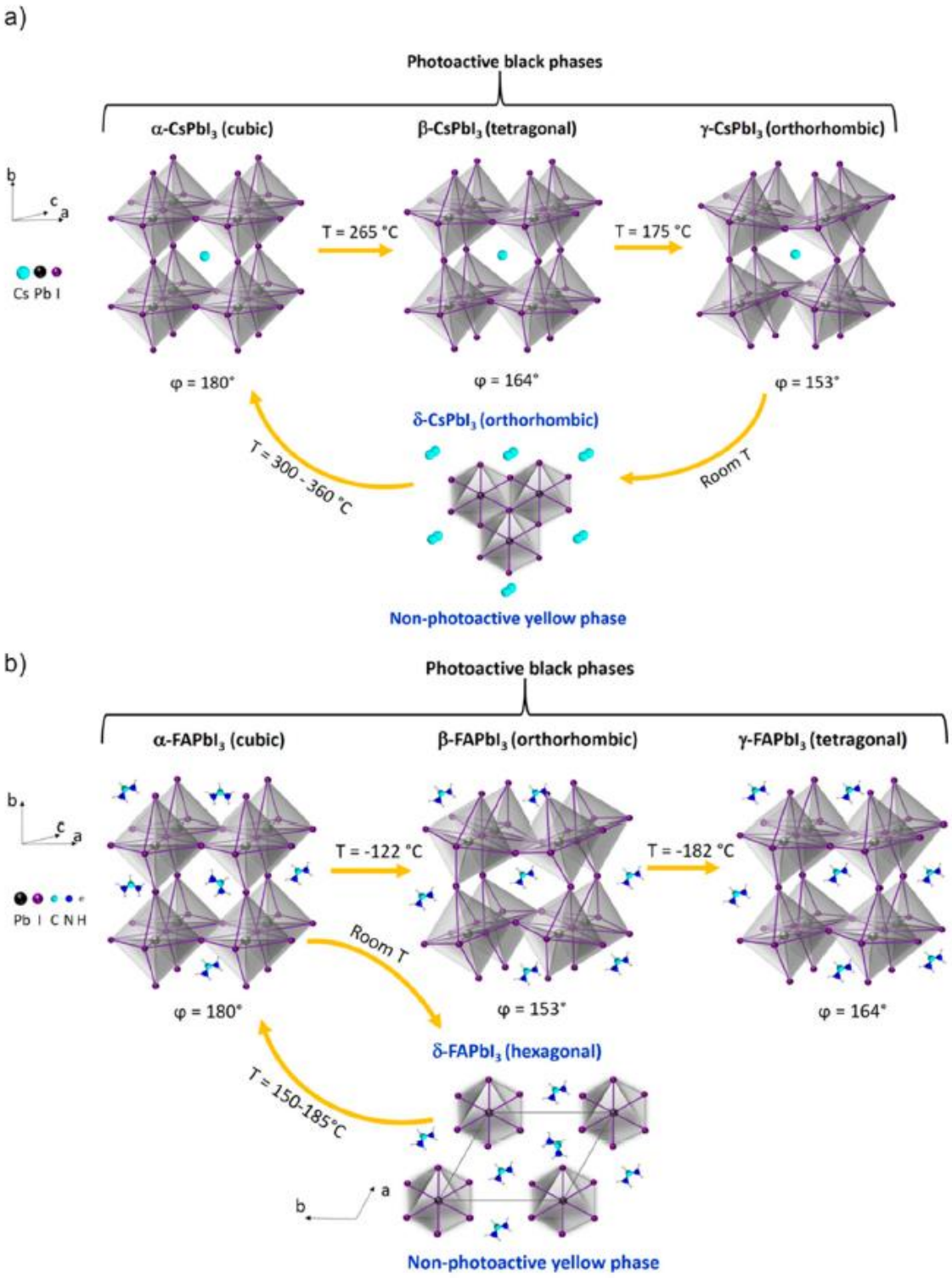

Figure 56: Présentation des différentes phases pérovskites et non pérovskites en fonction de la température en pour (a) $CsPbI_3$ et (b) $FAPbI_3$ [168].

iv. Propriétés optoélectroniques

L'engouement pour l'utilisation des pérovskites halogénées dans les cellules solaires se rapporte à leur propriétés optoélectroniques exceptionnelles. En effet, elles présentent de grands coefficients d'absorption sur la gamme ultraviolet-visible (>10^4 cm^{-1})[170], des gaps optiques faibles (<1.6 eV) adaptés pour le photovoltaïque[171], de grandes longueurs de diffusion des paires e-h

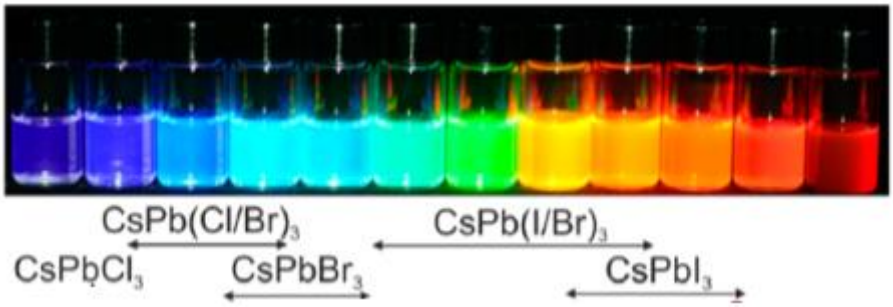

Figure 57: Modulation du gap optique par la composition chez la famille de nanocristaux de pérovskite $CsPbX_3$[148].

photogénérées (>1 µm)[172], ou encore, une forte tolérance aux défauts[173]–[175]. Ces propriétés optoélectroniques combinées à des propriétés de transport efficace font des pérovskites halogénées des candidats prometteurs pour des cellules solaires à fort rendement. Ces propriétés inhérentes aux pérovskites se retrouvent également chez les PNC et se combinent aux propriétés des nanomatériaux. En effet, chez les PNC, le gap optique n'est plus seulement modulable par la composition chimique (Figure 57[148]) mais peut également être modulé par la taille des nanocristaux[176], on parlera alors de confinement quantique. De plus, le gap optique, ou de manière plus générale, les propriétés optoélectroniques, peuvent encore être modifiées par des traitements post-synthèses, incluant les échanges d'anions avec par exemple l'ajout de sources d'halogènes comme OLA-X (X=Cl, Br ou I) ou encore par échange de cations où les composants A et M de la structure AMX_3 peuvent être complétement remplacés, par exemple l'ajout de $MnCl_2$ dans une suspension de $CsPbCl_3$ pour former des alliages $CsPb_xMn_{1-x}Cl_3$ [177]. La synthèse des nanocristaux colloïdaux est une procédure simple, rapide, peu couteuse et à basse température[148] qui a en plus l'avantage de séparer l'étape de formation des cristaux de l'étape de réalisation de couches minces, ce qui n'est pas le cas pour le matériau en volume. En effet, pour les pérovskites polycristallines, la formation des cristaux est conjointe au dépôt en couche mince, cette étape est sensible car elle implique la formation de la couche par l'évaporation du solvant, l'évaporation des produits de réactions en même temps que la nucléation des cristaux et leur croissance, et ce, en contrôlant le temps d'injection des réactifs, la température du milieu réactif ainsi que l'atmosphère dans laquelle cette procédure est réalisée[178]. Ainsi, la morphologie et les propriétés optiques des couches formées dépendent de multiples paramètres, rendant la formation de couches de pérovskite polycristallines complexe. La synthèse des PNC permet quant à elle, de produire des encres qui peuvent être stockées jusqu'à plusieurs mois[54] avant de faire un dépôt, ce qui représente un avantage compatible avec les procédés industriels à grande échelle de réalisation de cellules photovoltaïques[179]–[181].

Les PNC présentent également des avantages faces aux « quantum dots »[182], [183] (les nanocristaux de semi-conducteurs présentant des effets de confinement quantique) tels que les chalcogénures (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, etc.). En effet, là où les PNC présentent une photoluminescence prononcée dès le moment de leur synthèse, les quantums dot traditionnels n'arrivent qu'à peine à les égaler à travers des structure complexes de cœur-coquilles telles que CdSe-CdZnS qui requièrent une

synthèse longue, complexe et généralement à des températures plus élevées, mais qui présentent cependant l'avantage d'une meilleure stabilité[184].

Les rendements de photoluminescence chez les PNC sont proches des 100%[147] et ce sur une grande partie de la gamme du visible, en présentant des largeurs de raies de photoluminescence extrêmement fines (<100 meV)[147]. Il existe également d'autres propriétés chez les nanocristaux de pérovskites qui semblent prometteuses en ce qui concerne l'obtention de cellules solaires à haut rendement. En effet, les PNC ont le potentiel de dépasser la limite de Shockley-Queisser à travers deux aspects interdépendants : la thermalisation des porteurs chauds (*hot carriers*) et la génération multiple d'excitons (MEG)[185]. En effet, lorsqu'un semi-conducteur absorbe un photon dont l'énergie dépasse grandement son gap optique, il génère des porteurs chauds, qui vont ensuite perdre le surplus d'énergie à travers des processus de diffusion et de création de phonons. De manière générale, ce processus de relaxation est extrêmement rapide dans les semi-conducteurs (de l'ordre de la femtoseconde) rendant son exploitation difficile, or dans les pérovskites, ce processus semble être beaucoup plus lent (de l'ordre de 100ps chez $MAPbBr_3$ et $FAPbBr_3$[186], voire de la nanoseconde dans $FASnI_3$[187]) et pourrait même être ralenti grâce au confinement quantique. L'exploitation de ces « hot-carriers » pourrait mener théoriquement à repousser la limite de PCE à 66%. De plus, lorsque l'énergie cinétique des porteurs chauds est suffisamment grande, il existe un phénomène appelé « génération multiple d'excitons » où le surplus d'énergie est converti en une paire électron-trou plutôt que d'être thermalisé. Les PNC présentant de bonnes propriétés de dynamique des « hot-carriers » l'exploitation des MEG pourrait également être une voie de développement.

Ces propriétés optoélectroniques rendent attrayants les nanocristaux de pérovskites au-delà de leur intégration dans des cellules solaires. En effet, on pourra citer à titre indicatifs des applications de luminescence[54], [188], [189], les LEDs[190], [191], les transistors[192] ou encore la conversion photocatalytique du CO_2[193] et les détecteurs de rayons X[194]. Cependant, les performances actuelles des cellules solaires à base de PNC restent limitées, une meilleure compréhension de la surface du matériau et de ses interfaces avec les couches de transport s'avère nécessaire.

v. Dispositifs et interfaces

Différentes architectures de cellules solaires intégrant les PNC comme matériau optiquement actif ont été explorées, typiquement regroupées sous les catégories de cellules sensibilisées aux PNC (QDSSC), de cellules à hétérojonctions (HSC) ou encore de cellules organiques/PNC (OP-HSC)[195]. Chacune de ces architectures a su apporter une nouvelle compréhension des propriétés des PNC dans les dispositifs optoélectroniques. Une architecture typique telle que celle utilisée pour le dispositif qui détient actuellement le record de performance est présentée Figure 58[54]. Le matériau actif, les PNC, se retrouve entre les couches d'extraction des charges, ETL et HTL, à partir desquelles les charges sont collectées aux électrodes. Dans une telle configuration, de nombreuses sources de limitations sont à prendre en compte, qui peuvent être séparées en deux catégories. Celles qui proviennent des PNC eux-mêmes, se traduisant par le mauvais couplage électronique entre les nanocristaux et une chimie de surface complexe qui limitent la séparation des charges, leur transport dans la couche de PNC et leur extraction. Puis, les limitations associées aux interfaces[196] qui implique un choix des matériaux pour les couches de transport à travers la prise en compte de l'alignement des niveaux d'énergie, la compréhension des propriétés d'interface, la réactivité des matériaux, l'apparition d'états de pièges à l'interface, et enfin de multiples questions de stabilité[197]. Dans les PNC, la chimie de surface des nanocristaux est un sujet de recherche active[198], [199]. Notamment, les ligands en surfaces des nanocristaux, la nature de leur liaison au nanocristal ainsi que la terminaison de la surface des

nanocristaux sont des facteurs cruciaux dans les propriétés des PNC[185], [199], [200]. En effet, les ligands en surface assurent pour les PNC leur dispersabilité en suspension colloïdale, le maintien de leur structure ainsi que leur stabilité face aux facteurs environnementaux, et également la passivation des défauts. Cependant, les longues chaines carbonées des ligands (oleylamine et acide oléique) initialement présents sur les nanocristaux en sortie de synthèse empêche à la fois les charges de s'extraire des nanocristaux et créent un mauvais couplage entre les nanocristaux adjacents. De nombreuses méthodes sont explorées pour palier à ces limitations, telles que le contrôle de la densité de ligands à la surface des nanocristaux[161] ou encore les méthodes d'échanges de ligands[201], mais ces études sont encore limitées. En ce qui concerne les interfaces avec les couches de transports, l'extraction des charges nécessite l'alignement des niveaux d'énergies des matériaux et un bon contact

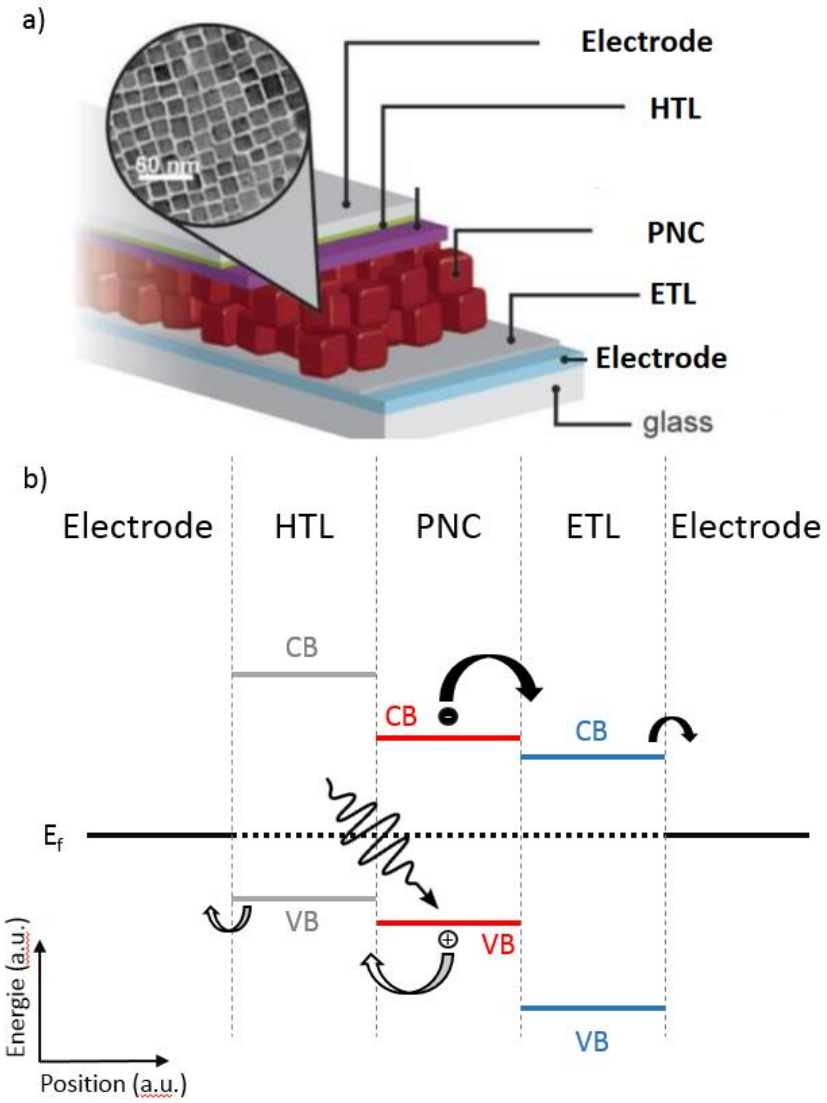

Figure 58: (a) Architecture typique d'une cellule solaire à base de PNC (adapté de [54]) et (b) diagramme d'alignement des niveaux d'énergies associés.

entre les couches, autrement dit, sans formation d'une barrière de potentiel. Il est également nécessaire d'éviter la création de défauts ou états de pièges et de s'assurer du maintien des propriétés propres à chaque matériau qui pourraient être modifiées par une réactivité chimique entre les espèces. L'un des matériaux les plus utilisés comme couche de transport d'électrons est TiO_2, notamment pour son alignement des niveaux d'énergies avec les PNC, permettant la bonne injection des charge des PNC vers TiO_2, comme l'on révélé des études par exemple avec des NC de $CsPbI_3$ et $FAPbI_3$[202], [203].

MoO_3 est un matériau largement intégré comme couche de transport des trous dans les cellules solaires pérovskites[54], [76]–[78]. Ce matériau présente cependant une réactivité chimique à l'interface avec les pérovskites, qui limite les performances des cellules, comme cela a pu être montré dans le cas de $MAPbI_3$ et $MAPbI_{3-x}Cl_x$ par exemple[77], [78]. De nombreux matériaux sont étudiés comme couches de transport mais une compréhension complète de la nature des interfaces, des mécanismes d'apparitions de défauts d'interfaces et des propriétés d'extractions résultant de la chimie complexe des pérovskites, reste encore à explorer[196].

B. Propriétés des nanocristaux de $FAPbI_3$

Au regard de l'application des pérovskites dans des cellules solaires, la phase alpha de la pérovskite $FAPbI_3$ (FAPI) semble remplacer peu à peu la structure très étudiée $MAPbI_3$. En effet, le gap optique plus petit de $FAPbI_3$ et sa meilleure stabilité structurale semblent rendre cette composition plus adéquate aux application dans le solaire, et se traduit par une efficacité des cellules améliorée[204]. Ces propriétés se retrouvent également dans les nanocristaux de $FAPbI_3$, qui seront présentés dans cette partie. La synthèse du matériau sera décrite en premier lieu pour ensuite mettre en évidence les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de $FAPbI_3$. Les propriétés de transport ainsi que le paysage électronique de ces nanocristaux seront ensuite présentées. Ces résultats serviront de cadre dans lequel s'inscrira l'étude des interfaces présentée par la suite. Enfin, la présentation d'une technique de dépôt alternative des PNC, sous vide, développée durant ma thèse et qui ouvre la voie vers des mesures in-situ du matériau et de ses interfaces, sera décrite.

i. Synthèse et propriétés des nanocristaux de FAPI

Au vu des avantages présentés par le faible gap optique et la meilleure stabilité de FAPI, ainsi que les avantages de la forme nanocristalline sur les films polycristallins, l'étude des nanocristaux de FAPI semble pertinente en vue de leur intégration dans des cellules solaires nouvelles génération.

La synthèse du matériau réalisée à l'INSP par E. Lhuillier suit le protocole de la littérature[151], [189]. Dans un ballon tricol, on introduit 240 mg de PbI_2 sous agitation dans 18 mL de 1-octadecene (ODE). Après vingt minutes de dégazage sous vide à 110°C, 2 mL d'oleylamine (OLA) sont ajoutés. S'en suit l'ajout 1 mL d'acide oléique (OA). A cette étape, le sel de PbI_2 est complétement dissous et la solution est jaune clair. Le milieu réactif est alors passé sous atmosphère N_2, et la température est baissée à 80°C. 20 mL d'oléate de formamidinium sont alors rapidement injectés à l'aide d'une

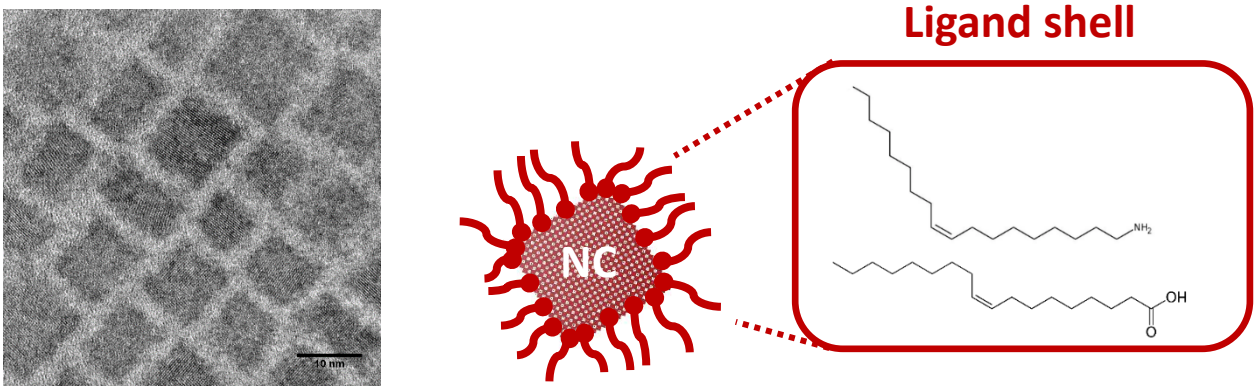

Figure 59 : (Gauche) image TEM des nanocristaux de FAPI, de forme cuboïdes et de tailles d'environ 10nm. (Droite) schéma représentant l'anatomie d'un nanocristal de FAPI avec sa coquille de ligands organiques OLA et OA.

seringue dans le ballon. La suspension colloïdale tourne alors immédiatement au rouge foncé avec une luminescence rouge prononcée sous lampe UV, indiquant la bonne formation des nanocristaux. Après 15 secondes, un bain d'eau est utilisé pour refroidir le ballon. La suspension est alors passée à la centrifugeuse (6000 tours par minute) et le précipité est redispersé dans de l'hexane. Une seconde précipitation est effectuée à l'aide d'acétate d'éthyle, le précipité est enfin redispersé dans de l'hexane ou du toluène. Les nanocristaux ainsi produits sont des cubes (ou cuboïdes) d'environ 10 nm comme on peut le voir sur les images obtenus par microscopie à transmission d'électrons (Figure 59), dont la surface est recouverte de ligands OLA et OA comme schématisé Figure 59.

Le gap optique du matériau en suspension est déterminé grâce à la mesure du spectre de photoluminescence, Figure 60, et correspond à 1.65 eV (760 nm). On notera également la fine largeur du pic de photoluminescence d'environ 100 meV, typique des PNC[147]. Le spectre d'absorption UV-

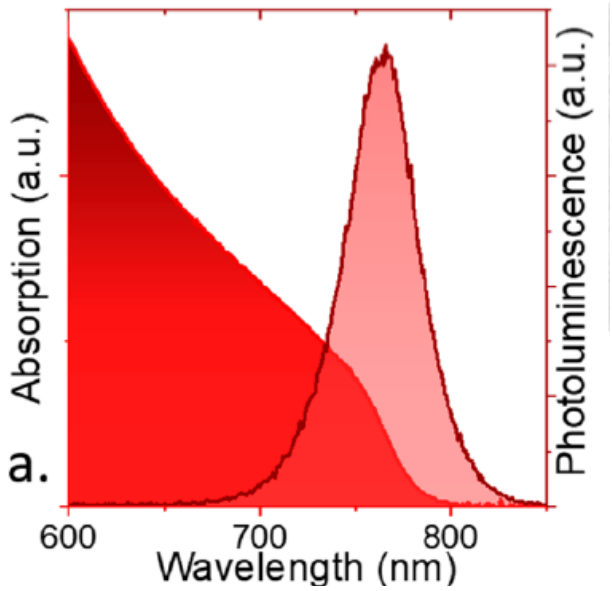

Figure 60: Spectre d'absorption UV-visible et Spectre de photoluminescence des PNC.

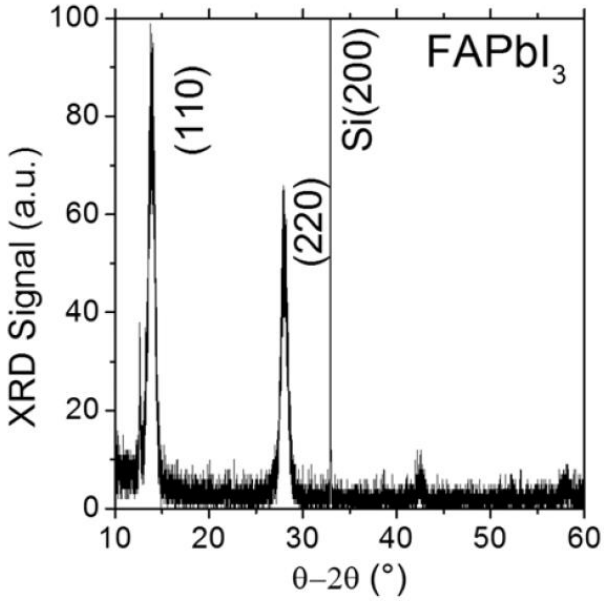

Figure 61 : Diffractogramme des nanocristaux de FAPI obtenu par diffraction de rayon X.

visible du matériau, Figure 60, ne présente pas de structure particulière, ce qui suggère une absence

de confinement quantique dans le matériau[176]. En effet, les nanocristaux ayant ici une taille d'environ 10 nm, ils sont suffisamment gros en comparaison du rayon de Bohr de $FAPbI_3$ qui est de 5.5 nm[205] en dessous duquel les effets de confinement apparaissent.

Des mesures de diffraction de rayons X sont également réalisées sur des films déposées par spincoating sur un substrat de Silicium, Figure 61, et confirment l'obtention de la phase α cubique de $FAPbI_3$, en accord avec la littérature[151]. Pour les échantillons sous forme de poudre dont les domaines cristallins sont plus petits que le micron, la formule de Scherrer[114] permet de relier la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction à la taille moyenne des domaines cristallins. En utilisant le pic de diffraction à $2\theta = 28°$ associé au pic (220) de la structure de FAPI, la formule de Scherrer permet d'estimer que la taille moyenne des nanocristaux est d'environ 10 nm, à ± 3 nm. Cette valeur semble cohérente avec les images obtenues par TEM, Figure 59, qui mettent en évidence la présence de nanocristaux dont la taille varie principalement entre 7 nm et 15 nm.

Ces mesures nous permettent d'affirmer que nous avons bien des nanocristaux de $FAPbI_3$ en phase α, d'une dizaine de nanomètres en moyenne et présentant un gap optique d'environ 1.65 eV.

ii. Propriétés de transport des films de PNC

La caractérisation des propriétés de transport des films de PNC est essentielle en vue de leur intégration dans les dispositifs optoélectroniques. La chimie de surface des nanocristaux joue un rôle essentiel dans le transport. En effet, dans un film de PNC, les nanocristaux sont repartis de manière désordonnée, et le transport des charges dans un tel film s'effectue par saut entre chaque nanocristaux. Les charges générées ou injectées dans un nanocristal doivent donc passer une barrière de potentiel par effet tunnel qui dépend des ligands en surface des nanocristaux. En sortie de synthèse, les long ligands OLA et OA, confèrent généralement à cette barrière une extension spatiale typique de 1.5-2 nm et une hauteur de barrière de 2 eV[206], rendant le transport par saut tunnel inefficace. Pour pallier à ce problème, des procédures d'échange de ligands ont été développées[54], [201], où les longs ligands en surface des nanocristaux sont remplacés par des ligands plus courts permettant ainsi de réduire la taille de la barrière tunnel et d'avoir un meilleur transport des charges dans le film. Ce

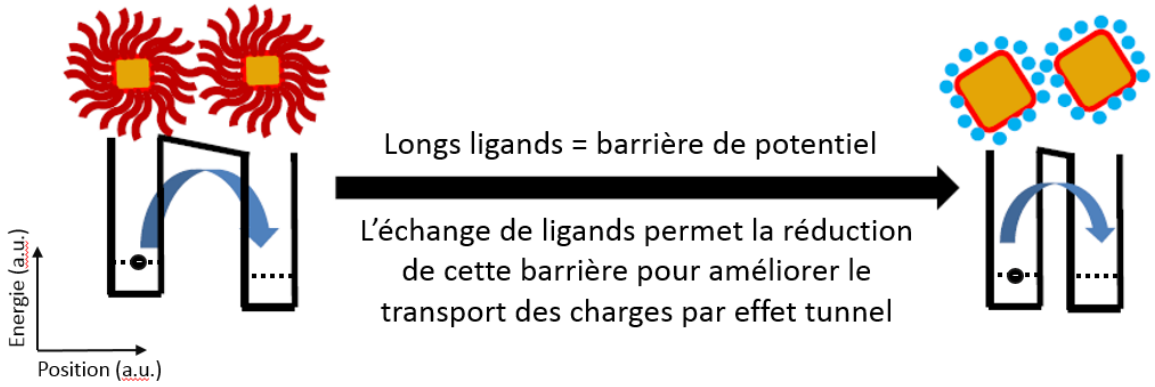

Figure 62 : Schéma du processus d'échange de ligands.

processus est résumé en Figure 62. La fonctionnalisation des nanocristaux à l'aide de la chimie de surface a de multiples avantages et permet au-delà de l'amélioration des propriétés de transport, de modifier les propriétés électroniques des nanocristaux[147], [174], [199], [201]. Pour les PNC, la modification des ligands de surface est un sujet en plein essor, en effet, les procédures d'échange de ligand développées pour les quantum dots de semi-conducteurs II-VI (acides carboxyliques, amines,

thiols ou inorganiques)[207] ne peuvent pas être appliqués aux PNC[208]. Cependant, dès 2016 une méthode d'échange de ligands a été développée pour les nanocristaux de $CsPbI_3$[54], impliquant une solution d'acétate de méthyle (MeOAc) saturée en acétate de plomb ($Pb(OAc)_2$), qui au-delà d'améliorer le transport, a également permis une meilleure stabilisation des films de nanocristaux de $CsPbI_3$ dans le temps. Cette même procédure d'échange peut être appliquée aux nanocristaux de FAPI sans détruire le matériau, comme l'indiquent les mesures de DRX avant et après échange, Figure 63, où le maintien de la structure cristalline est mis en évidence. La formule de Scherrer est appliquée à nouveau sur le pic de diffraction à $2\theta = 28°$ pour l'échantillon ayant subi l'échange de ligands et indique que la taille moyenne des nanocristaux est alors de 13 ± 3 nm, autrement dit, qu'il n'y a pas de changement de la taille moyenne des nanocristaux après l'échange.

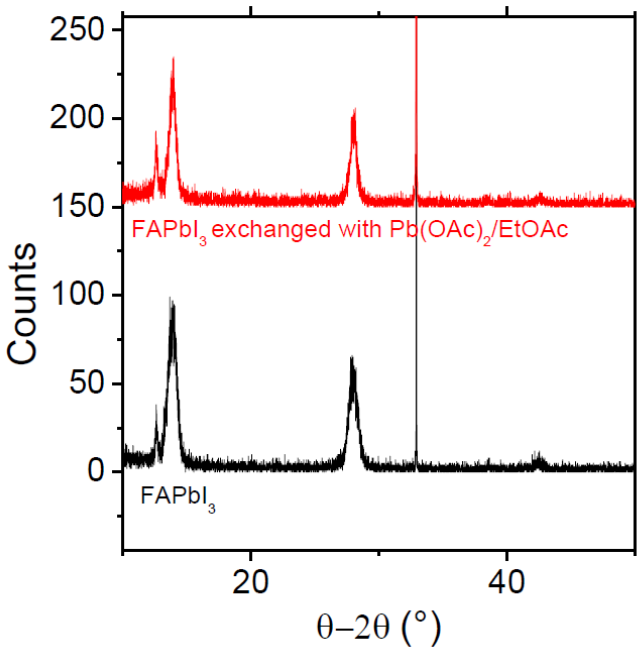

Figure 63: Diffractogrammes obtenue par DRX des couches de PNC non-échangées (en noir) et échangées (en rouge).

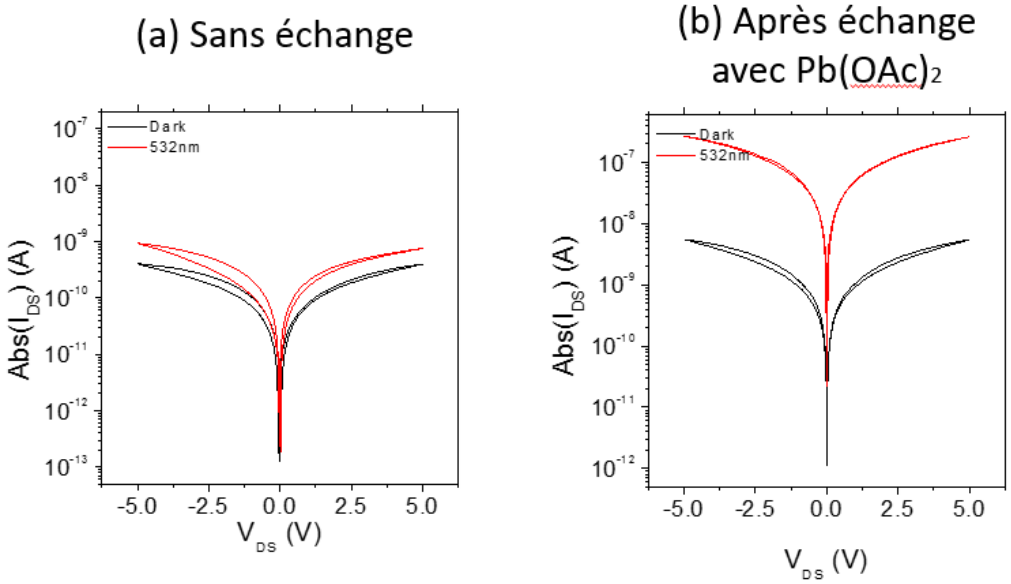

Figure 64: Mesures de la valeur absolue du courant en fonction de la tension appliquée dans le noir (en noir) et sous illumination laser 532nm (en rouge) pour (a) un film de nanocristaux de FAPI sans échange de ligands et (b) un film de PNC ayant subi un échange de ligands avec $Pb(OAc)_2$.

Des mesures de transport ont ensuite été réalisées à l'INSP en collaboration avec l'équipe d'E. Lhuillier. Afin de réaliser ces mesures, les PNC sont déposés par spincoating sur des substrats qui consistent en des électrodes interdigitées (10 µm) d'Au sur un wafer de Silicium, préparées par l'équipe d'E. Lhuillier en collaboration avec la plateforme de la salle blanche de l'INSP. L'Efficacité de la procédure d'échange de ligands est mise en évidence par les mesures de la photo-réponse des films, Figure 64. En effet, deux échantillons sont comparés, le premier préparé sans échange de ligands (Figure 64(a)) et le second avec échange (Figure 64(b)). Dans chaque cas, on mesure le courant dans le film en fonction de la tension appliquée aux électrodes, dans le noir puis sous illumination laser (532 nm). On voit ici que la conductivité sous illumination chez le film de PNC qui a subi la procédure d'échange est une centaine de fois plus importante que celle de l'échantillon sans échange. Ce qui semble indiquer l'efficacité de la procédure d'échange dans l'amélioration de la conduction des charges photogénérées à travers le film.

Afin de mieux comprendre les propriétés des nanocristaux de FAPI, une représentation des niveaux d'énergie du matériau et une compréhension de leur état chimique est nécessaire.

iii. Niveaux d'énergie et porteurs de charge majoritaires

Afin d'optimiser l'intégration des PNC dans les dispositifs optoélectroniques, la connaissance des niveaux d'énergie du matériau et de ses propriétés électroniques est cruciale. Pour ce faire, une série de mesures de photoémission a été réalisée par E. Lhuillier et son équipe, lors d'une campagne sur la ligne TEMPO du Synchrotron SOLEIL. Les films de PNC, préparés par P. Rastogi, sont réalisés par spincoating et avec procédure d'échange des ligands, sur des substrats conducteurs d'or et ce, dans une boite à gants sous atmosphère d'azote où les échantillons sont scellés jusqu'à leur insertion dans le bâti de mesure. Les mesures de SPV résolues en temps ont été exploitées par C. Greboval. Mon rôle dans cette étude a été de réaliser l'exploitation des mesures XPS et UPS statiques.

L'échantillon de PNC de FAPI montre des contributions liées au carbone, à l'azote, au plomb et à l'iode avec une légère contamination à l'oxygène attribuée au contact à l'air, voir Figure 65 (a). L'Analyse des niveaux de cœur est présentée en Figure 65(b-e). Deux contributions sont visibles dans le niveau 4f du plomb, à des énergies de liaisons de 136.91 eV et 138.44 eV associées respectivement à du Pb^0 et du Pb^{2+}. La composante principale à 138.44 eV, est associée au Pb^{2+} provenant de la structure $FAPbI_3$ tandis que la composante de Pb^0 est, elle, associée à une légère réduction du matériau sous le faisceau de rayons X. Cette composante de réduction apparaissant au fur et à mesure de l'acquisition, est un phénomène déjà observé dans les nanocristaux de pérovskite tels que $CsPbI_3$[209] et résulte d'une dégradation lente sous illumination. Ainsi, une photo-réactivité mène au détachement des ligands de la surface, à la réduction du Pb^{2+} en Pb^0 et à l'effondrement de la surface des nanocristaux[209]. L'état 4d de l'iode montre quant à lui une seule composante, dont l'état $4d_{5/2}$ est situé à une énergie de liaison de 49.36 eV, cet état est associé à la structure $FAPbI_3$. Dans le cas de l'azote, le niveau 1s présente deux composantes, l'une à 398.51 eV et l'autre à 400.72 eV d'énergies de liaison. Ces deux contributions sont associées aux deux azotes inéquivalents provenant des nanocristaux de pérovskite : l'azote présent dans l'ion formamidinium $HC(NH_2)_2^+$[210] et l'azote provenant des ligands oleylamine. La présence d'oleylamine résiduelle à la surface des nanocristaux suggère que la procédure d'échange de ligands est incomplète, comme déjà observé par spectroscopie infrarouge sur des nanocristaux de $CsPbI_3$[201]. L'état associé à C1s montre trois contributions, d'énergies de liaison de 284.46 eV, 285.27 eV et 286.35 eV, respectivement associées aux différents environnement chimiques des atomes de carbone à la fois provenant de la contamination par contact

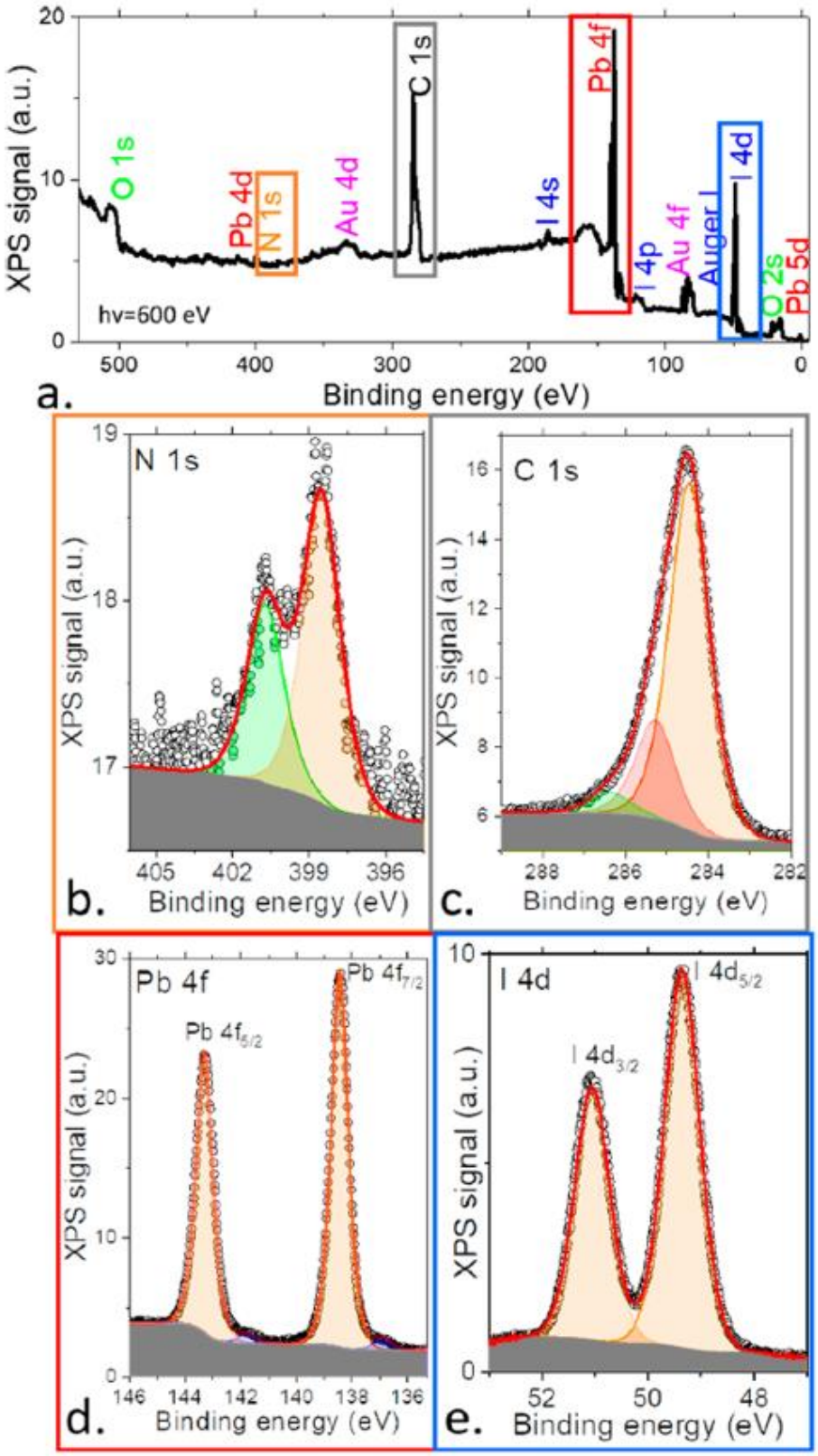

Figure 65: Spectre d'overview de l'échantillon de FAPI (a). Analyse des niveaux de coeurs de (b) N 1s, (c) C 1s, (d) Pb 4f et (e) I 4d.

avec l'air et du carbone présent dans la structure des nanocristaux et des ligands. Les détails des paramètres de déconvolution des différents spectres présentés Figure 65 sont résumés dans le

Tableau 4.

Tableau 4 : Détails des différentes composante de déconvolution des spectres de FAPI. L'energie de liaison (E_B), l'aire et la largeur à mi-hauteur (FWHM) est indiqué pour chaque composante, la valeur du couplage spin-orbite (S.O.) qui sépare le niveau $4f_{7/2}$ du $4f_{5/2}$ pour le Plomb et celle qui sépare le niveau $4d_{5/2}$ du $4d_{3/2}$ pour l'iode, est également indiquée.

Composante	E_B (eV)	Aire (u.a.)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
Pb $4f_{7/2}$ (Pb^{2+})	138.44	22662	0.73	4.86
Pb $4f_{7/2}$ (Pb^0)	136.91	775	0.73	4.86
I $4d_{5/2}$	49.36	7809	0.79	1.70
C 1s (1)	284.46	12821	1.13	--
C 1s (2)	285.27	3632	1.13	--
C 1s (3)	286.35	781	1.13	--
N 1s (1)	398.51	361	1.74	--
N 1s (2)	400.72	211	1.74	--

Ces mesures nous permettent donc de mieux comprendre l'environnement chimique spécifique à cet échantillon.

Différentes mesures sont ensuite réalisées afin d'obtenir la position des niveaux d'énergie impliqués dans les propriétés de transport de charges du matériau. Le travail de sortie du film de PNC est révélé grâce à l'analyse de la coupure (cutoff) des électrons secondaires, et est estimé à 4.05 eV, Figure 66(a). Cette valeur est similaire au travail de sortie des nanocristaux de $CsPbI_3$, qui est de 4.1 eV[208]. Cette proximité de valeurs s'explique notamment par le fait que dans les pérovskites de plomb, les états proches du niveau de fermi sont principalement composés d'orbitales du Plomb et de l'Iode[174], ainsi, le remplacement du Cs par FA n'impacte que peu la valeur du travail de sortie[211]. La position du niveau de Fermi est mesurée par la présence du substrat métallique et ce, en se plaçant sur une partie non couverte par les PNC. Ainsi, en estimant un contact électrique ohmique entre les PNC et le substrat d'or, la position du haut de la bande de valence (VBM) peut être donnée relativement au niveau de Fermi mesuré sur l'or. Enfin, le gap optique du matériau de 1.65 eV mesuré par spectroscopie UV-Vis, est utilisé conjointement à l'énergie de liaison de la VBM pour estimer la position du minimum de la bande de conduction (CBM). De plus, lorsque le niveau de Fermi est situé entre le milieu du gap estimé vers 0.8 eV et la bande de valence, le matériau a alors pour porteur de charge majoritaire les trous (semi-conducteur de type p) tandis que lorsqu'il est au-dessus du milieu du gap et proche de la bande de conduction, les électrons sont les porteurs de charge majoritaires (semi-conducteur de type n). L'information de la nature du matériau est cruciale pour la conception de l'architecture des dispositifs optoélectroniques. Deux spectres correspondants à la bande de valence du matériau sont présentés Figure 66(a,b), mesurés à deux énergies de photons différentes. L'estimation du maximum de la bande de valence indique en premier lieu et dans les deux cas, que le

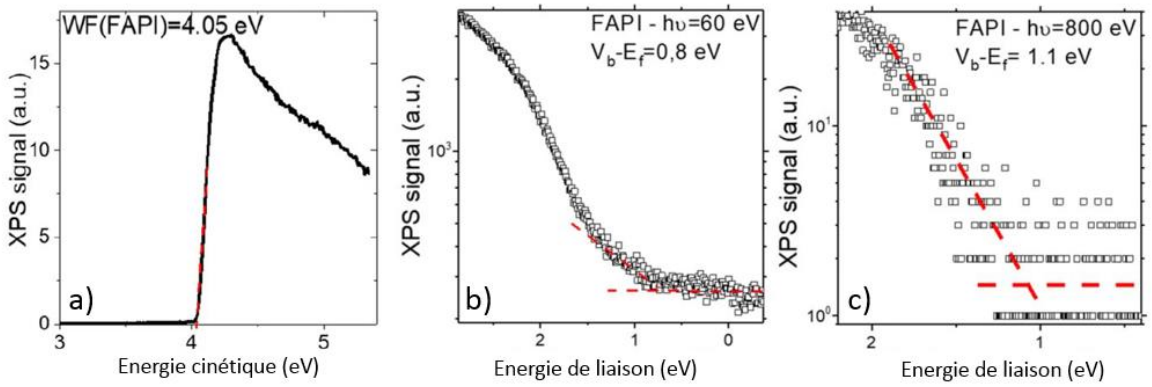

Figure 66 : Analyse du cutoff (a) et de la bande de valence de FAPI à des énergies de photons de 60eV (b) et 800eV (c)[213].

niveau de Fermi se situe très proche du milieu du gap des PNC. Cette estimation de la valeur du VBM est réalisée en traçant le spectre en échelle logarithmique et en prenant pour valeur le point d'intersection entre deux droites, la première associée à la chute brutale d'intensité du signal mesurée et la deuxième associée au plateau qui s'en suit. Cette méthode permet une estimation plus réaliste de la valeur du VBM comparé à celle qui peut être trouvée lorsque le spectre est tracé en échelle linéaire, cependant elle est généralement moins précise à cause du fort bruit sur le spectre proche du niveau de fermi[212]. De plus, la valeur en énergie du maximum de la bande de valence varie avec l'énergie de photon utilisée. En effet, entre 0 et 5 eV d'énergie de liaison, le spectre de FAPI est majoritairement associé à la densité d'état des niveaux du plomb et de l'iode, dont la section efficace de photoémission varie avec l'énergie de photon[212]. La variation du maximum de la bande de valence avec l'énergie de photon ainsi que la limite de précision dans la manière d'extraire la VBM, empêchent une estimation non ambigüe du type de porteur de charges majoritaire dans notre matériau. En effet, on voit Figure 66(b) qu'à 60 eV d'énergie de photon, la valeur du VBM peut être estimée à 0.8 ± 0.1 eV du niveau de Fermi tandis qu'à une énergie de photon de 800 eV, Figure 66(c), la VBM est estimée à 1.1 ± 0.3 eV. La valeur du VBM retenue est celle qui indique les états les plus proches du niveau de Fermi qui peuvent jouer un rôle dans les propriétés de transfert entre les couches, soit un VBM de 0.8 eV. De plus, le spectre de la bande de valence présente une marche au niveau de Fermi, qui indique la présence d'un léger caractère métallique à la surface de l'échantillon, et qui est associé à la fois à l'inhomogénéité de la couche de PNC qui laisse apparaitre légèrement l'or du substrat que l'on peut également observer sur le spectre à plus haute énergie de photon en Figure 65(a) et à la présence d'une faible quantité de plomb métallique dans la couche de PNC.

Afin de déterminer la nature des porteurs de charges majoritaires, une autre technique de caractérisation est utilisée. Une mesure pompe-sonde de photoémission résolue en temps est alors utilisée. Le principe de mesure, résumé en Figure 67[213], est expliqué plus en détails au Chapitre II. Un laser de 640 nm (1.95 eV), d'énergie plus grande que le gap du matériau, est utilisé pour exciter le

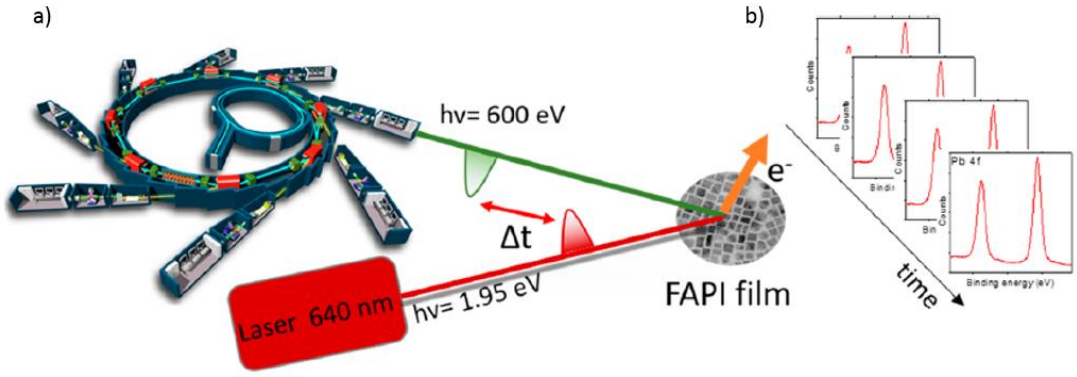

Figure 67: Principe de mesure de photoémission pompe-sonde résolue en temps [213].(a) un laser est utilisé comme pompe tandis que le rayonnement synchrotron sert de sonde, (b) l'évolution d'un niveau de cœurs à différents délais entre le laser et le rayonnement synchrotron est mesurée.

film de nanocristaux. La réponse du film est mesurée en sondant le niveau 4f du plomb au cours du temps (toutes les 10 ns), avec une énergie de photon de 600 eV. Le signal de la couche de PNC obtenu est présenté en Figure 68(gauche). Sous illumination, partie gauche de la Figure 68(gauche), on observe une diminution de l'énergie de liaison de Pb 4f de 25 meV. Une diminution de l'énergie de liaison sous illumination est caractéristique d'un comportement semi-conducteur de type P[108], [109]. Le temps caractéristique, τ_{ON}, sous illumination est associé au déplacement des porteurs de charge minoritaires vers la surface, qui sont donc dans le cas ici les électrons. Les électrons mettent environ 150 µs pour atteindre la surface et ainsi créer un nouvel équilibre sous illumination. Une fois le laser éteint, les porteurs de charge majoritaires, ici les trous mettent un temps caractéristique, τ_{OFF} , de 1.4

ms pour atteindre la surface. A des fins de comparaison, les valeurs τ_{ON} et τ_{OFF} de quantum dots de PbS sont respectivement de 63 et 210 µs[110]. Les temps caractéristiques dans les PNC sont donc sensiblement plus long. τ_{ON} est représentatif du temps mis par les porteurs minoritaires pour s'accumuler à la surface des nanocristaux, qui dépend de l'épaisseur du film et de la différence de potentiel électrostatique entre le volume du matériau et la surface. τ_{OFF} résulte d'une dynamique qui dépend de l'existence de pièges dans la structure, de la diffusion des porteurs majoritaires, et est plus complexe à interpréter[214]. La dynamique de recombinaison des charges beaucoup plus lente dans FAPI que dans PbS indique qu'il existe moins de centres de recombinaison dans FAPI, et implique donc qu'il soit plus simple d'extraire des charges de FAPI que de PbS dans les dispositifs. En effet, l'extraction des charges à l'interface est en compétition directe avec la recombinaison des charges dans le matériau où elles sont photogénérées. Ce résultat est en accord avec la tolérance aux défauts typique des pérovskites. Les différents résultats de cette étude nous permettent de mieux comprendre les propriétés des nanocristaux de FAPI, et plus particulièrement les niveaux d'énergie dans le film de PNC, résumés en Figure 68(b). Ce schéma des niveaux d'énergie montre le caractère légèrement p des nanocristaux qui se traduit par l'accumulation d'électrons à la surface du film de PNC sous illumination et des temps caractéristiques de dynamique des charges qui sont adéquats à leur extraction par des couches de transports. Ces informations sont fondamentales pour comprendre le comportement des dispositifs optoélectroniques dans lesquels ils sont intégrés, et ce notamment à travers la compréhension des interfaces avec les couches de transport de charges, présentée dans la suite.

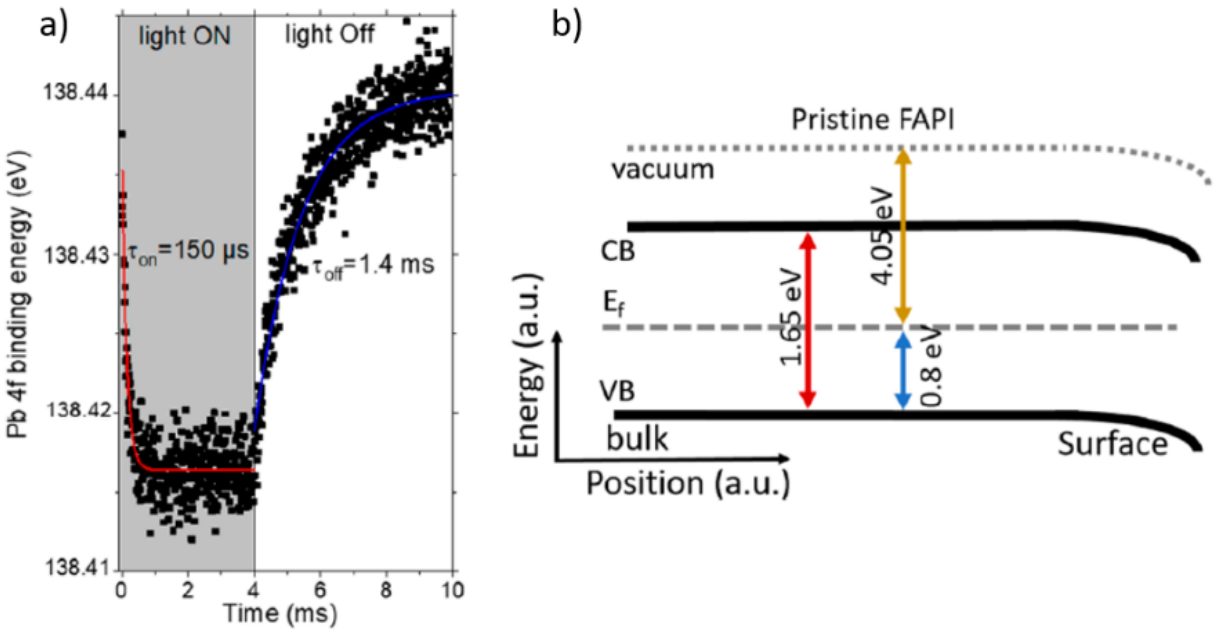

Figure 68: (a) énergie de liaison du niveau 4f du plomb en fonction du temps après l'allumage et l'extinction du laser 640 nm. (b) profil des niveaux d'énergie de FAPI.[213]

C. Propriétés aux interfaces

Une étude des interfaces entre les nanocristaux de FAPI et les couches de transport d'électrons et de trous, respectivement TiO_x et MoO_x, faite à l'aide de mesures de photoémission au cours de la même campagne, est présentée dans cette partie.

i. Evolution des niveaux de cœurs

La composition des échantillons d'interfaces TiO_x/FAPI et MoO_x/FAPI est révélée à l'aide de mesures de photoémission sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Les couches minces de TiO_x sont

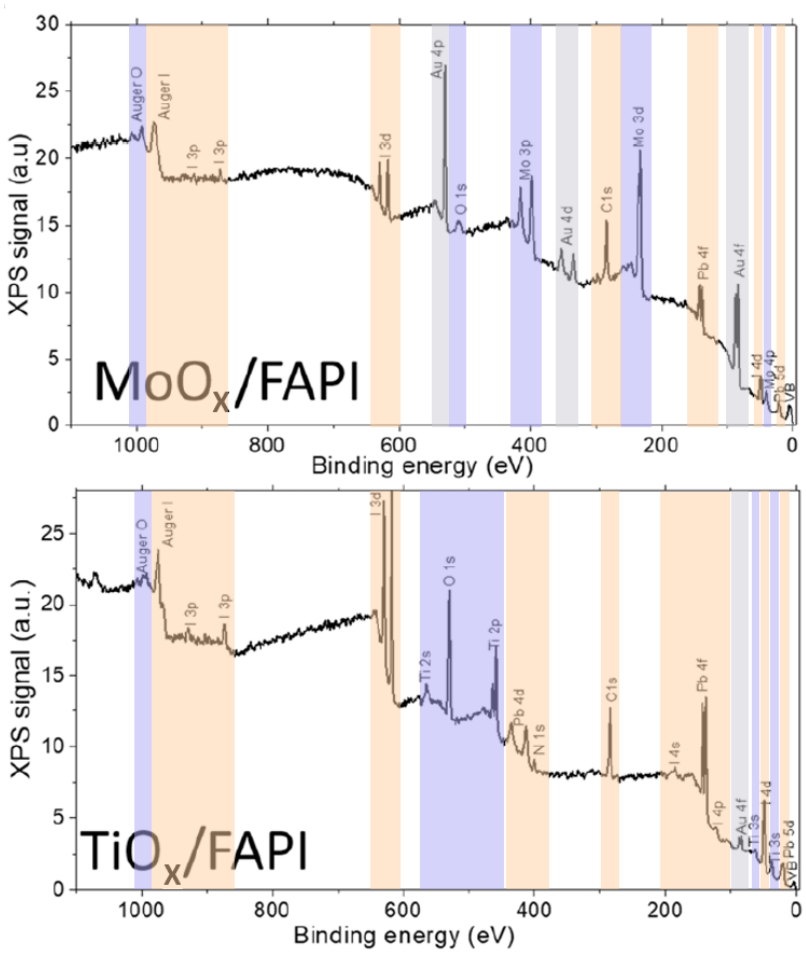

Figure 69: Overview des échantillons d'interface MoOx/FAPI(a) et TiOx/FAPI(b) mesurés avec une énergie de photon de 1486.6 eV. Les niveaux provenant des oxydes sont indiqués en bleu, tandis que ceux provenant des PNC sont en orange et les composantes du substrat d'or en gris.

obtenues par spincoating d'une solution de nanocristaux de TiO_2 tandis que les couches de MoO_x sont obtenues par évaporation thermique d'une poudre de MoO_3. Les spectres d'overview des échantillons d'interfaces sont présentés Figure 69. Dans chaque cas, les composantes appartenant aux couches de transport et les composantes des PNC sont présentes, indiquant que les couches d'oxydes sont

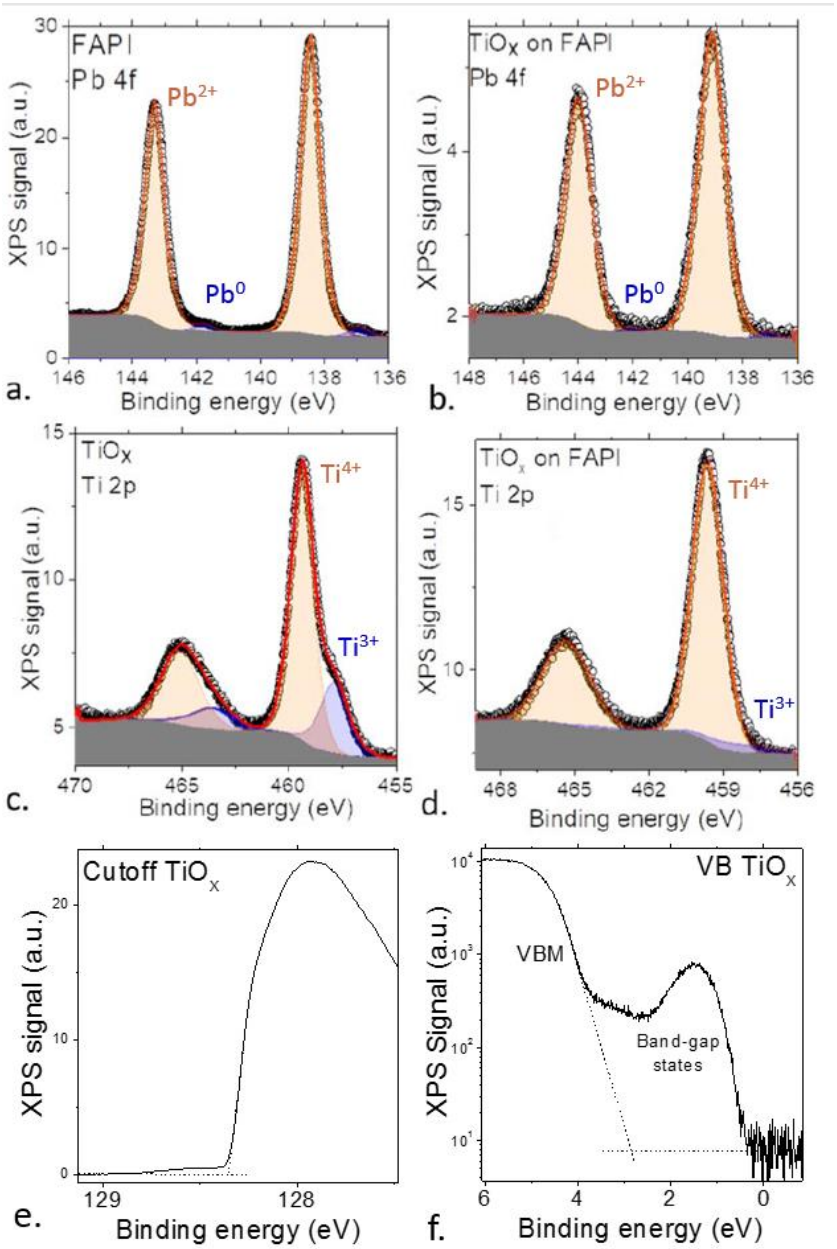

Figure 70: Analyse des niveaux de cœur des échantillons pristines avec une énergie de photon de 600eV : Pb 4f de FAPI(a) et Ti 2p de TiO_x(c), et leur évolution à l'interface pour le Pb 4f (b) et le Ti 2p (d). La mesure du cutoff des électrons secondaires et de la bande de valence de l'échantillon TiOx pristine sont présentés respectivement en (e) et (f), mesurés à l'aide d'une énergie de photon de 150eV (la mesure du cutoff a été réalisée en appliquant une tension de +18V sur l'échantillon).

suffisamment fines pour avoir accès à l'interface avec les PNC. La bande de valence de TiO_x pristine et l'analyse des niveaux de cœurs sont présentés en Figure 70. Dans le cas de la couche de TiO_x pristine, le matériau n'a pas la stœchiométrie de TiO_2. En effet, deux contributions sont présentes sur le spectre du niveau 2p du Ti, Figure 70(c), à des énergies de liaisons de 457.85 eV et de 459.37 eV, et associés à différents degrés d'oxydation du titane, respectivement Ti^{3+} et Ti^{4+}, avec comme composante majoritaire celle du Ti^{4+}[215]. La stœchiométrie du matériau est estimée aux alentours de $TiO_{1.9}$ en utilisant le ratio entre les aires de Ti^{4+} et Ti^{3+}. La présence de défauts dans le gap de TiO_x est mise en évidence, Figure 70(f), ces défauts sont associés à des lacunes d'oxygène[59],et semblent cohérents avec l'estimation de la stœchiométrie du matériau. La présence de ces états de défauts est mesurée jusqu'à environ 0.35 eV du niveau de Fermi. L'obtention d'une stœchiométrie parfaite dans les oxydes

nécessite de chauffer le matériau à haute température (>300°C)[119], ce processus aurait détruit la couche de PNC et n'a donc pas été réalisé. Le spectre de la bande de valence de TiO_x montre également une chute brutale d'intensité, associée à une valeur de VBM aux alentours de 2.6 eV. Cette valeur est en accord avec la gamme de valeur observée dans la littérature pour les couches préparées à partir de suspensions de nanocristaux de TiO_2, dont le VBM est entre 2.5 eV et 3.2 eV[77], [216]. La valeur du travail de sortie de la couche de TiO_x pristine, extraite de la mesure du cutoff des électrons secondaires, Figure 70(e), est estimée à 3.58 eV et est cohérente avec le caractère sous stœchiométrique de la couche[59] et la gamme observée dans la littérature[77], [216]. La valeur du gap optique pour les couches de TiO_x préparées de cette façon est estimée entre 3.0 eV et 3.3 eV[77], [216]. A l'interface entre TiO_x et FAPI, une disparition presque totale de la composante Ti^{3+} est observée tandis que la composante Ti^{4+} voit son énergie de liaison augmenter de 260 meV, Figure 70(d).

Tableau 5 : Détails des composantes du spectre du niveau 4f du Plomb pour l'échantillon de FAPI Pristine et l'échantillon d'interface TiO_x/FAPI. Les Energies de liaison (E_B), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'Aire de la composante $4f_{7/2}$ ainsi que la valeur du couplage spin-orbite(S.O.) qui sépare le niveau $4f_{7/2}$ du $4f_{5/2}$ sont indiqués.

Echantillon	Composante	E_B Pb $4f_{7/2}$ (eV)	Aire (u.a.)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
FAPI	Pb^0	136.91	775	0.73	4.86
FAPI	Pb^{2+}	138.44	22660	0.73	4.86
TiO_x/FAPI	Pb^0	137.11	64	0.82	4.86
TiO_x/FAPI	Pb^{2+}	139.12	4681	1.16	4.86

Tableau 6 : Détails des composantes du spectre du niveau 2p du Titane pour l'échantillon de TiOx Pristine et l'échantillon d'interface TiO_x/FAPI. Les Energies de liaison (E_B), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'Aire de la composante $2p_{3/2}$ ainsi que la valeur du couplage spin-orbite (S.O.) qui sépare le niveau $2p_{3/2}$ du $2p_{1/2}$ sont indiqués.

Echantillon	Composante	E_B Ti $2p_{3/2}$(eV)	Aire (u.a.)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
TiO_x	Ti^{4+}	459.37	13028	1.27	5.7
TiO_x	Ti^{3+}	457.85	4314	1.60	5.7
TiO_x/FAPI	Ti^{4+}	459.63	13481	1.49	5.7
TiO_x/FAPI	Ti^{3+}	458.41	868	1.99	5.7

La disparition de la composante Ti^{3+} est une indication claire de l'oxydation de TiO_x à l'interface. En ce qui concerne le niveau 4f du plomb, la composante de Pb^0 est quasiment nulle à l'interface, tandis que la composante du Pb^{2+} est trouvée à une énergie de liaison de 139.12 eV, soit une augmentation de 680meV d'énergie de liaison comparé à l'échantillon de FAPI pristine, Figure 70(b). La composante de Pb^{2+} subit également un élargissement, traduit par une augmentation de 0.43 eV (+60%) de largeur à mi-hauteur comparé à l'échantillon de PNC pristine. Les différents paramètres de déconvolution des spectres sont résumés en Tableau 5 et Tableau 6. Ainsi, les mesures à l'interface indiquent qu'un transfert d'électron a lieu, de la couche de TiO_x vers la couche de FAPI, qui se traduit par l'oxydation du TiO_x qui est mis en évidence à la fois par la disparition de la composante Ti^{3+} dans le spectre du niveau 2p du Ti, et par l'augmentation de l'énergie de liaison de la composante de Ti^{4+}. La mesure du spectre du niveau 4f du plomb indique que la mise en contact de FAPI avec l'oxyde de titane, induit un changement du potentiel électrostatique à l'interface qui se traduit par une augmentation des énergies de liaisons des niveaux de FAPI. L'élargissement de la composante Pb^{2+} dans FAPI à l'interface pourrait résulter du transfert d'électron de TiO_x vers FAPI. En effet, l'ajout d'un électron à la surface de FAPI implique une diminution de l'énergie de liaison des niveaux de FAPI. Ainsi, à l'interface, l'évolution du potentiel électrostatique se traduit par un décalage des niveaux de FAPI vers les plus hautes énergies de liaison tandis que le transfert d'électron de TiO_x vers FAPI, induit un léger décalage vers les énergies de liaison plus faibles.

En ce qui concerne l'interface entre FAPI et la couche de transport de trous, MoO_x, la bande de valence de MoO_x pristine ainsi que l'analyse des niveaux de cœurs est présentée Figure 71. De manière similaire au TiO_x, la composition de l'oxyde de molybdène utilisé n'a pas une stœchiométrie MoO_3. En effet, Figure 71, trois composantes sont présentes dans le spectre du niveau 3d de Mo, à 230.05 eV, 231.45 eV et 232.34 eV, et associées respectivement aux degrés d'oxydation Mo^{4+}, Mo^{5+} et Mo^{6+}. Les aires respectives des composantes Mo^{4+}, Mo^{5+} et Mo^{6+} permettent d'estimer une stœchiométrie de $MoO_{2.7}$. Le spectre de la bande de valence de MoO_x pristine, Figure 71(e), révèle également la présence de défaut dans le gap jusqu'à environ 0.25 eV du niveau de Fermi, liés aux lacunes d'oxygène et cohérents avec l'estimation de la stœchiométrie. La chute brutale d'intensité qui suit les états de défauts indique un VBM aux alentours de 2.0 eV. La mesure du cutoff des électrons secondaires indique un travail de sortie de 4.89 eV pour la couche de MoO_x pristine. Cette valeur du travail de sortie semble faible pour un oxyde de molybdène mais peut-être expliquée par la sous-stœchiométrie prononcée du composé[59]. Le gap optique de MoO_x évaporé thermiquement se situe aux alentours de 3 eV[77] indiquant avec la mesure du VBM, un caractère n de la couche de MoO_x. Dans les dispositifs utilisant une couche de MoO_x (type n) pour extraire les trous, notamment dans les dispositifs organiques, le rôle d'extraction de trous de la couche est assuré par le transfert direct des électrons de la bande de conduction de MoO_x qui se situe au même niveau que le niveau HOMO des molécules, résultant en une extraction des trous[74], [76], [77]. A l'interface avec FAPI, Figure 71(d), un net changement est observé dans l'intensité relative des différents degrés d'oxydation du Mo. La composante associée au Mo^{5+} est relativement plus importante à l'interface, là où dans le cas de MoO_x pristine, la composante +VI était majoritaire. En effet, dans le spectre Mo 3d de l'échantillon pristine, les composantes Mo^{5+} et Mo^{6+} représentent respectivement 36% et 55% du signal, tandis qu'à l'interface avec les PNC, ils représentent respectivement 47% et 45% du signal. Ce changement semble indiquer une réduction de l'oxyde à l'interface. En ce qui concerne les PNC à l'interface, Figure 71(b), aucune composante de Pb^0 n'est présente. La composante Pb^{2+} est quant à elle trouvée à une énergie de liaison de 138.26 eV, soit une réduction de 180 meV comparé au matériau pristine. Une nouvelle composante à plus haute énergie de liaison est également observée dans le niveau 4f du plomb. Cette composante est trouvée à une énergie de liaison de 138.90 eV et indique la formation d'une nouvelle espèce chimique de plomb à l'interface, résultat également rapporté en 2021 par X.Liao et al. à l'interface entre MoO_3 et $MAPbI_{3-x}Cl_x$(polycristallin)[78] dans laquelle plusieurs espèces chimiques semblent se former à l'interface, incluant du $MoO_{2.5}$, une accumulation de PbI_2 mais également la formation de $PbMoO_4$, PbN_20_2 et PbO, révélées par spectroscopie Raman et dont les mesures XPS montrent exactement le même spectre du niveau 4f du plomb que les mesures présentées ici. La réduction du MoO_x à l'interface suggère un transfert d'électrons de FAPI vers MoO_x, résultat déjà observé dans $MAPbI_3$[77]. Les différents paramètres de déconvolution des spectres sont présentés en Tableau 7 et Tableau 8. Ainsi, la mise en contact des couches de FAPI et de MoO_x résulte en plusieurs changements : La réduction du molybdène est mise en évidence par l'augmentation du ratio des composantes Mo^{5+}/Mo^{6+}, et implique un transfert d'électron de la couche de FAPI vers la couche de MoO_x. Le transfert d'électron se traduit également par l'apparition d'une nouvelle composante à plus haute énergie de liaison dans le spectre du plomb et qui semble résulter en la formation partielle d'une nouvelle espèce chimique de plomb à l'interface. La composante du plomb associée au Pb^{2+} de la structure FAPI n'ayant pas subi de réaction chimique avec MoO_x, subit un décalage vers les énergies de liaisons plus faibles qui résulte de la différence de travail de sortie qui existe entre FAPI et MoO_x à plus grand WF[76], [77], et donc d'un changement du potentiel électrostatique à l'interface. Ce changement de potentiel est également mesuré dans la couche de MoO_x à travers une augmentation de 300meV de l'énergie de liaison des composantes du niveau 3d du molybdène. Ainsi, à l'interface et en comparaison aux surfaces isolées, les niveaux de FAPI sont trouvés à des énergies de liaison plus faibles tandis que les niveaux de MoO_x sont trouvés à des énergies de liaisons plus élevées. De plus, il

semble qu'une partie des PNC et de MoO_x à l'interface réagissent chimiquement, résultat déjà mis en évidence dans le cas du contact entre une couche polycristalline de $MAPbI_3$ et MoO_3[77] et plus récemment à l'interface $MoO_3/MAPbI_{3-x}Cl_x$[78] et qui dans les deux cas mènent à des dispositifs moins performants.

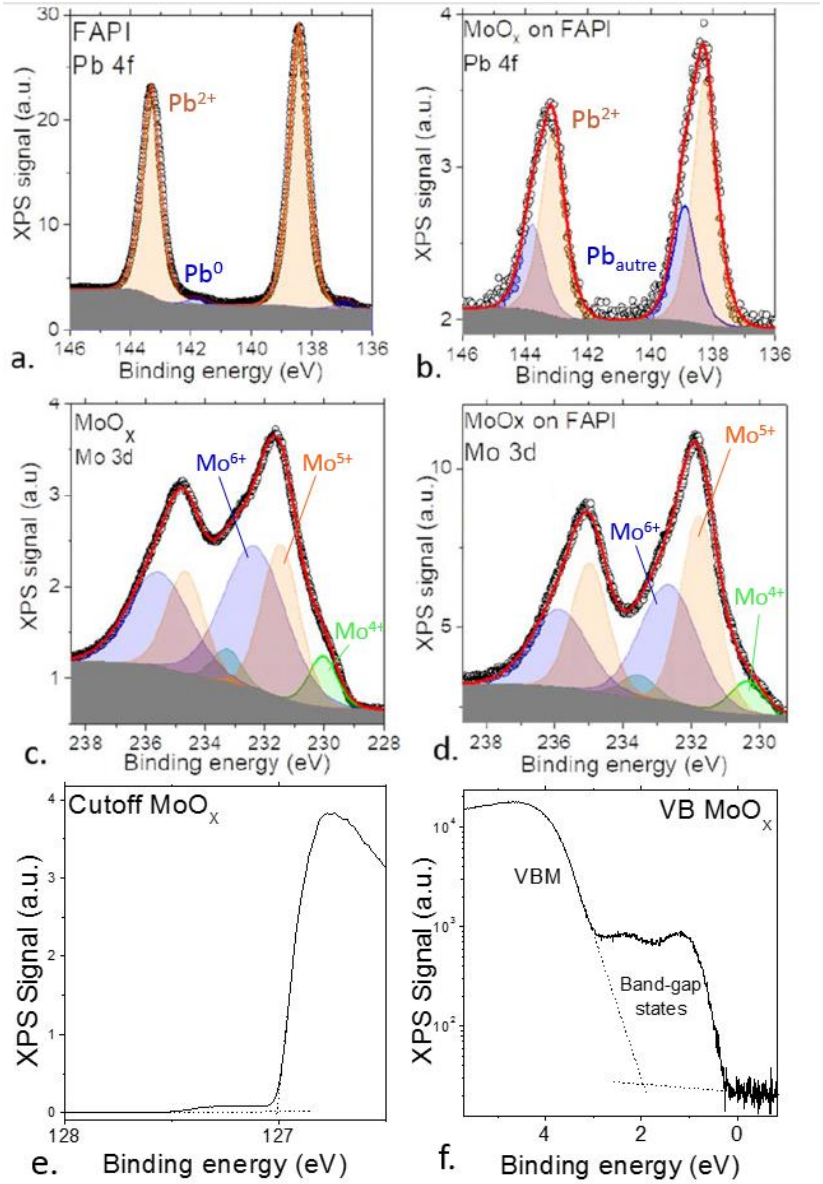

Figure 71: Analyse des niveaux de cœur des échantillons pristines mesurés avec une énergie de photon de 600eV : Pb 4f de FAPI (a) et Mo 3d de MoO_x (c), et leur évolution à l'interface avec le Pb 4f (b) et le Mo 3d (d). Les mesure du cutoff et de la bande de valence de l'échantillon MoOx pristine sont présentées respectivement en (e) et (f) et ont été réalisées avec une énergie de photon de 150eV (la mesure du cutoff est réalisée en appliquant une tension de +18V sur l'échantillon).

Tableau 7 : Détails des composantes du spectre du niveau 4f du Plomb pour l'échantillon de FAPI pristine et l'échantillon d'interface MoOx/FAPI. Les energies de liaison (E_B), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'aire de la composante $4f_{7/2}$ ainsi que la valeur du couplage spin-orbite(S.O.) qui sépare le niveau $4f_{7/2}$ du $4f_{5/2}$ sont indiqués.

Echantillon	Composante	E_B $4f_{7/2}$ (eV)	Aire (u.a.)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
FAPI	Pb^0	136.91	775	0.73	4.86
FAPI	Pb^{2+}	138.44	22660	0.73	4.86
MoO_x/FAPI	Pb^{2+}	138.26	1646	0.89	4.86
MoO_x/FAPI	Autre	138.90	775	0.89	4.86

Tableau 8: Détails des composantes du spectre du niveau 3d du Molybdène pour l'échantillon de MoO_x pristine et l'échantillon d'interface MoO_x/FAPI. Les energies de liaison (E_B), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'aire de la composante $3d_{5/2}$ ainsi que la valeur du couplage spin-orbite(S.O.) qui sépare le niveau $3d_{5/2}$ du $3d_{3/2}$ sont indiqués.

Echantillon	Composante	E_B $3d_{5/2}$ (eV)	Aire (u.a.)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
MoO_x	Mo^{4+}	230.05	6722	1.13	3.2
MoO_x	Mo^{5+}	231.45	26928	1.49	3.2
MoO_x	Mo^{6+}	232.34	41739	2.48	3.2
MoO_x/FAPI	Mo^{4+}	230.36	1370	1.19	3.2
MoO_x/FAPI	Mo^{5+}	231.77	8384	1.28	3.2
MoO_x/FAPI	Mo^{6+}	232.65	7856	1.98	3.2

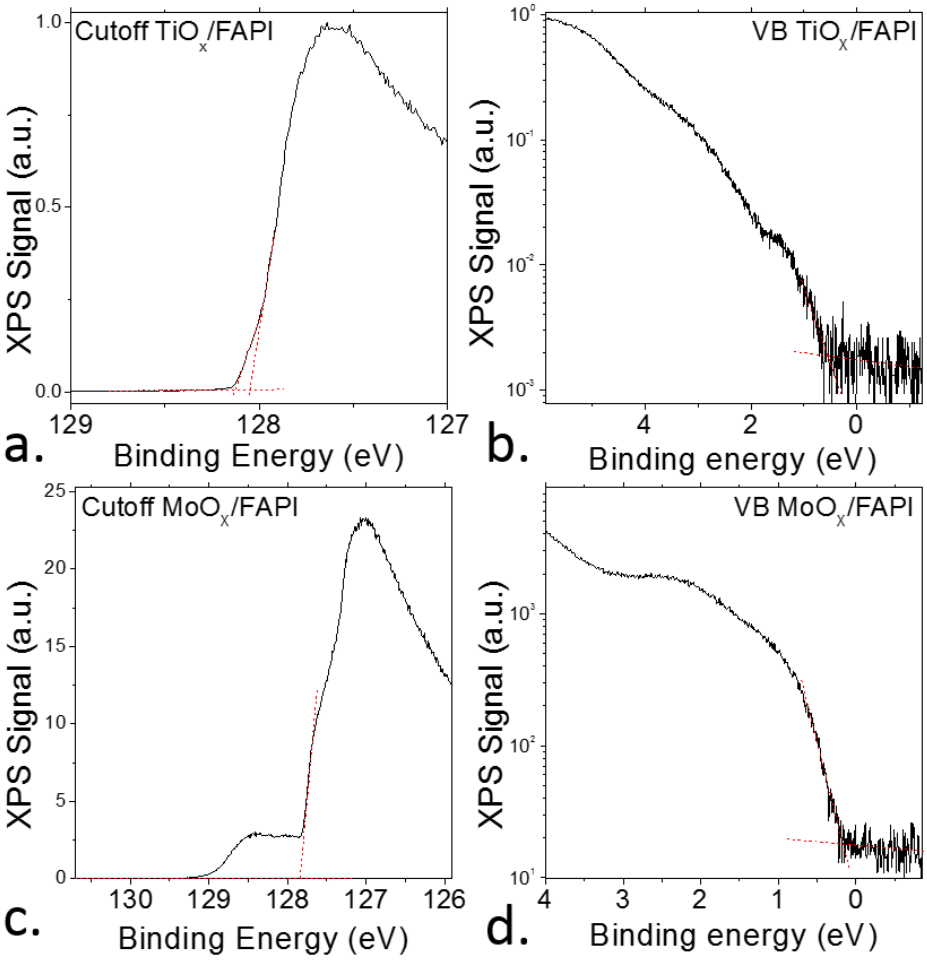

Figure 72 : Mesures des cutoff des electrons secondaires pour les interfaces TiO_x/FAPI (a) et MoO_x/FAPI (c) (réalisées en appliquant une tension de +18V sur les échantillons). Spectres des bandes de valence des interfaces TiO_x/FAPI (b) et MoO_x/FAPI (d). Les mesures présentées ici ont été réalisées à l'aide d'une energie de photon de 150eV.

Des mesures des cutoffs des électrons secondaires et des bandes de valence ont également été réalisées aux interfaces TiO_x/FAPI et MoO_x/FAPI, ces mesures sont présentées Figure 72. A l'interface TiO_x/FAPI, la valeur du travail de sortie extraite de la mesure du cutoff des électrons secondaires est estimée entre 3.83 eV et 3.92 eV. Cette valeur du travail de sortie se situe entre celle de FAPI pristine (4.05 eV) et celle de TiOx pristine (3.58 eV), ce qui pourrait indiquer la formation d'un dipôle d'interface, en revanche, le changement de stœchiométrie de TiOx à l'interface, le transfert d'électron de TiOx vers FAPI, et la présence d'une potentielle courbure de bande, empêche une détermination claire de ce que représente cette valeur du travail de sortie à l'interface. Ces

considérations seront discutées par la suite. La mesure du spectre de la bande de valence, Figure 72(b), révèle la présence d'états jusqu'à 0.57 eV d'énergie de liaison. Dans le cas de l'interface entre MoO_x et FAPI, la mesure du cutoff des électrons secondaires, Figure 72(c), indique un travail de sortie de 4.21 eV et est associé à la marche principale observée sur le spectre. La présence d'une seconde marche est associée à l'inhomogénéité de la couche et la présence de l'or du substrat dans la zone sondée. La valeur du travail de sortie de l'interface se situe entre les valeurs des couches pristines, mais ne peut cependant pas directement être attribué à un dipôle d'interface, de par la mise en évidence d'un transfert d'électron de FAPI vers MoO_x, de la réactivité chimique entre les couches, et d'une éventuelle courbure de bande à l'interface. Ces considérations seront également discutées par la suite. Le spectre de la bande de valence à l'interface, Figure 72(d), révèle la présence d'états jusqu'à environ 0.18 eV du niveau de Fermi.

Afin d'approfondir notre compréhension de ces interfaces, les échantillons ont également été soumis à des mesures pompe-sonde de photoémission. Ces mesures sont présentées dans la partie suivante.

ii. Evolution de la nature des PNC aux interfaces avec TiO_x et MoO_x

De manière similaire aux mesures pompe-sondes réalisées sur FAPI pristine dans la sous partie précédente, les échantillons d'interface entre FAPI et les couches de transport ont été soumis à l'illumination laser de 640nm de même puissance et le signal de photoémission du niveau Pb 4f des PNC enregistré au cour du temps. En ce qui concerne l'interface entre FAPI et la couche de transport d'électrons (i.e. TiO_x), Figure 73(a), une diminution de 50 meV de l'énergie de liaison de la composante Pb^{2+} du niveau 4f du Pb est observée sous illumination. Cette observation semble indiquer une interface favorable à l'extraction des électrons par la couche de TiO_x. En effet, on observe une diminution de l'énergie de liaison du Pb 4f sous illumination, qui en comparaison du décalage en énergie observé par photoémission statique (pour rappel, 680 meV pour le Pb 4f), suggère que les porteurs de charge minoritaires (les électrons) viennent s'accumuler à l'interface et corriger de 50 meV la courbure de bande dans FAPI à l'interface. Dans une telle mesure de phototension de surface, la

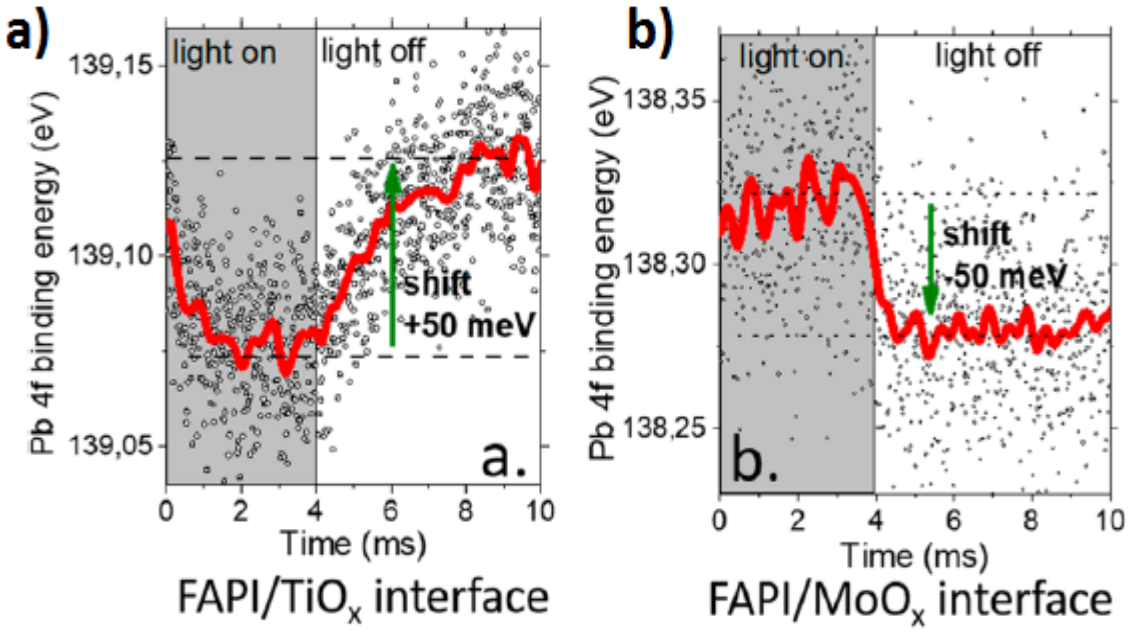

Figure 73: Evolution de l'énergie de liaison du Pb4f en fonction du temps sous laser à interface avec TiOx (a) et MoOx (b)[213].

valeur du décalage induit sur le niveau de cœur sous illumination (SPV) résulte de la compétition qui existe entre la séparation des charges photogénérées et leur recombinaison[110], [214]. Ainsi, la valeur du décalage d'énergie de liaison induite dans FAPI à l'interface est ici deux fois plus importante que dans le cas des PNC isolés, ce qui indique que la présence de la couche de TiOx induit une amélioration de la séparation des charges photogénérées dans FAPI. Autrement dit, le changement de potentiel électrostatique induit par la couche de TiO_x semble favoriser le transport des électrons vers l'interface entre FAPI et TiO_x. Cette observation est donc en accord avec un caractère favorable pour l'extraction des électrons par TiO_x dans les dispositifs optoélectroniques. De plus, le temps caractéristique qui est nécessaire pour atteindre un équilibre sous illumination, τ_{ON}, représente le temps nécessaire pour que les charges photogénérées soient transportées (vers l'interface pour les porteurs minoritaires, et vers le volume du matériau pour les porteurs majoritaires). Le temps caractéristique nécessaire pour restaurer la courbure de bande d'origine dans le matériau une fois la source laser éteinte, τ_{OFF}, est représentatif d'une cinétique plus complexe de recombinaison des charges qui implique les éventuels pièges à l'interface, la diffusion des porteurs majoritaires, et aussi de l'épaisseur du matériau, qui est plus difficile à interpréter[109], [110], [214]. A l'interface entre FAPI et TiO_x, les temps caractéristiques τ_{ON} et τ_{OFF} sont similaires aux temps observés dans le cas de FAPI isolé, ce qui semble indiquer soit, que les dynamiques de séparations et de recombinaisons des charges à l'interface FAPI/TiO_x sont limitées uniquement par FAPI, ou éventuellement, que lorsque les charges sont photogénérées, les électrons dans FAPI dans la bande de conduction vont s'accumuler à l'interface avec TiO_x sans nécessairement être injectés dans la bande de conduction de TiO_x. Les implications de ces dynamiques à l'interface FAPI/TiO_x restent encore à éclaircir. A l'inverse, à l'interface entre FAPI et MoO_x, Figure 73(b), l'énergie de liaison du niveau 4f du Pb augmente de 50 meV sous illumination. Pour rappel, les mesures de photoémission statiques ont révélé que l'énergie de liaison de la composante Pb^{2+} (celle associée aux PNC) diminue de 180 meV à l'interface. Ce changement de nature des PNC à l'interface avec MoO_x suggère donc un caractère favorable à l'extraction des trous photogénéré, cohérent avec le caractère de MoO_x à être une couche de transport des trous. La mesure est cependant trop bruitée pour pouvoir exploiter les aspects dynamiques du décalage de la valeur d'énergie de liaison.

D. Conclusion et discussion

Dans cette étude, différents résultats obtenus sur les propriétés des nanocristaux de FAPI ainsi que leur interfaçage avec des couches de transports utilisées dans les architectures de cellules solaires, ont été présentés. La bonne obtention des nanocristaux de $FAPbI_3$ dans la phase α d'intérêt pour les applications dans les dispositifs a pu être confirmé par des mesures des propriétés optiques et de structure cristalline dans un premier temps. Ces résultats concernaient les PNC obtenus en sortie de synthèse, toujours couverts par les ligands à longues chaines carbonées (OLA et OA). Ces ligands, bien qu'assurant la dispersabilité des PNC en suspension, la stabilité et le maintien de la structure cristalline d'intérêt, s'avèrent être un frein lorsqu'il s'agit d'obtenir des propriétés de transport de charges satisfaisantes dans les couches de PNC. En effet, ces longs ligands empêchent les charges de s'extraire des PNC et réduisent fortement le couplage électronique entre les nanocristaux. Une procédure d'échange de ces ligands, développée initialement pour les nanocristaux de $CsPbI_3$, a pu être appliquée aux PNC de FAPI afin de produire des couches conductrices. Les propriétés de transports de charges, spécifiques aux couches de PNC dont les ligands ont été échangés, ont pu être améliorées. Une augmentation drastique du photocourant sous illumination laser chez les couches de PNC ayant subi cet échange de ligands a été observée. L'environnement chimique de la surface des nanocristaux ainsi que les niveaux d'énergies dans le matériau ont ensuite été explorés par des mesures de photoémission. On a pu voir en premier lieu sur une large gamme d'énergie les différentes composantes élémentaires présentes dans le matériau, mettant en évidence notamment une faible

contamination par l'air des films du fait de la présence d'oxygène sur le spectre. Cette contamination à l'air étant inévitable pour des échantillons préparés ex-situ et qui ne peuvent subir de recuit sous vide sous peine de détruire les PNC. L'analyse des niveaux de cœurs de l'échantillon a révélé la prévalence des composantes associées aux PNC. Une faible dégradation du matériau est observée sous faisceau de rayons X, associée à l'apparition d'une composante de Pb métallique, qui est un phénomène connu dans les pérovskites[209]. En effet, dans les nanocristaux de $CsPbI_3$, l'apparition de la composante de Pb^0 après une exposition longue à la lumière est un signe d'un des mécanismes de dégradation des PNC, associé à la perte d'une partie des ligands en surfaces et à l'effondrement de la surface des PNC[209]. Cependant, la composante de Pb^0 dans notre échantillon reste très faible, ce qui indique que si le phénomène existe, il reste limité. Une composante d'azote est également mise en évidence et suggère la présence de long ligands oleylamine restants à la surface des PNC, et qui montre que la procédure d'échange de ligands par acétate d'éthyle ne semble pas retirer tous les ligands OLA. En effet, ce phénomène est connu et a donné lieu au développement d'une procédure d'échange secondaire ciblée, permettant de remplacer les ligands OLA restants[201]. La chimie de surface des PNC ayant une importance primordiale dans leurs propriétés électroniques, il est important de noter que les résultats présentés concernent uniquement les couches de nanocristaux de FAPI préparés par spincoating et qui ont subi un échange de ligands via une solution d'acétate d'éthyle saturée en sel d'acétate de plomb.

Ensuite, le travail de sortie du matériau a pu être estimé, et se retrouve proche du travail de sortie de son homologue $CsPbI_3$. La détermination du maximum de la bande de valence, par laquelle on peut reconstruire les niveaux d'énergie du matériau est, elle, plus compliquée. En effet, les mesures semblent indiquer que le niveau de fermi se trouve proche du centre du gap. Cependant, le niveau de fermi étant très proche du centre du gap, la détermination claire de sa position est difficile, son estimation donnant des résultats différents en fonction de l'énergie de photon utilisée. La position du niveau de fermi dans le gap du matériau étant la signature de la nature du semi-conducteur, une détermination plus précise était nécessaire. Pour pallier à cela, des mesures de photoémission pompe-sondes résolues en temps, utilisant le phénomène de phototension de surface, sont utilisées pour mettre en évidence le caractère légèrement P des nanocristaux de FAPI déposés par spin coating et ayant subi un échange de ligands. La dynamique sous illumination a également pu montrer des temps caractéristiques relativement longs, qui indiquent le faible impact des défauts dans les PNC sur le transport des charges en leur sein. Ces résultats ont permis d'obtenir une vision complète des PNC de $FAPbI_3$ qui a servi ensuite de point de référence pour l'étude des interfaces FAPI/TiO_x et FAPI/MoO_x (associés respectivement au transport des électrons et des trous dans les dispositifs). Le choix de ces couches comme système modèles a été motivé par la maitrise large des couches d'oxydes dans les dispositifs au sein de la communauté scientifique ainsi que par la bonne adéquation de TiO_x avec les PNC déjà mise en évidence. Les couches d'oxydes montrent toutes deux une stœchiométrie qui différent de TiO_2 et MoO_3 respectivement, ainsi que la présence d'état de défauts dans leur gap, associés aux lacunes d'oxygène dans leur structure. L'obtention d'une stœchiométrie parfaite nécessite des recuits à haute température et est impossible, car cela aurait détruit les couches de PNC. L'Analyse des niveaux de cœurs et les mesures pompe-sondes révèlent une interface TiO_x/FAPI adéquate à l'extraction des électrons photogénérés. Différentes observations ont pu être faites à l'interface entre TiO_x et FAPI. Premièrement, la disparition de la composante de Ti^{3+} dans le spectre de Ti 2p est associée à une oxydation de la couche de TiO_x à l'interface, et est attribuée à un transfert d'électrons vers la couche de FAPI qui est appuyé par l'élargissement de la composante Pb^{2+} du spectre du Pb 4f. A l'interface, les composantes Pb^{2+} du Pb 4f et Ti^{4+} du Ti 2p semblent également être décalés vers les énergies de liaisons plus grandes, respectivement de 0.68eV et 0.26eV. Différentes contributions peuvent être responsables de ce décalage d'énergie de liaison observé sur ces niveaux

de cœurs, dont une éventuelle courbure de bandes à l'interface, le transfert d'électrons de TiOx vers FAPI ainsi que les changements d'environnements chimiques des atomes de Pb et de Ti à l'interface, qui ne peuvent pas être directement décorrélées. De manière similaire, la mesure de la bande de valence à l'interface révèle la présence d'états jusqu'à 0.57eV du niveau de Fermi, en revanche, une estimation claire des contributions de FAPI et de TiO_x aux niveaux de valence semble complexe, et la valeur du maximum d'énergie de liaison des états résulte à la fois d'une éventuelle courbure de bande dans FAPI et dans TiO_x, mais également d'une potentielle modification des orbitales de valence au contact entre les couches, et aussi de la modification des états de défauts observés dans le gap de TiO_x. Enfin, la valeur du travail de sortie à l'interface résulte à la fois du transfert d'électrons entre les couches, mais également de la courbure de bandes et de la formation d'un éventuel dipôle d'interface, dont les contributions respectives ne peuvent également pas être directement décorrélés par ces mesures. Cette valeur du travail de sortie est cependant plus faible que celle de FAPI pristine et semble

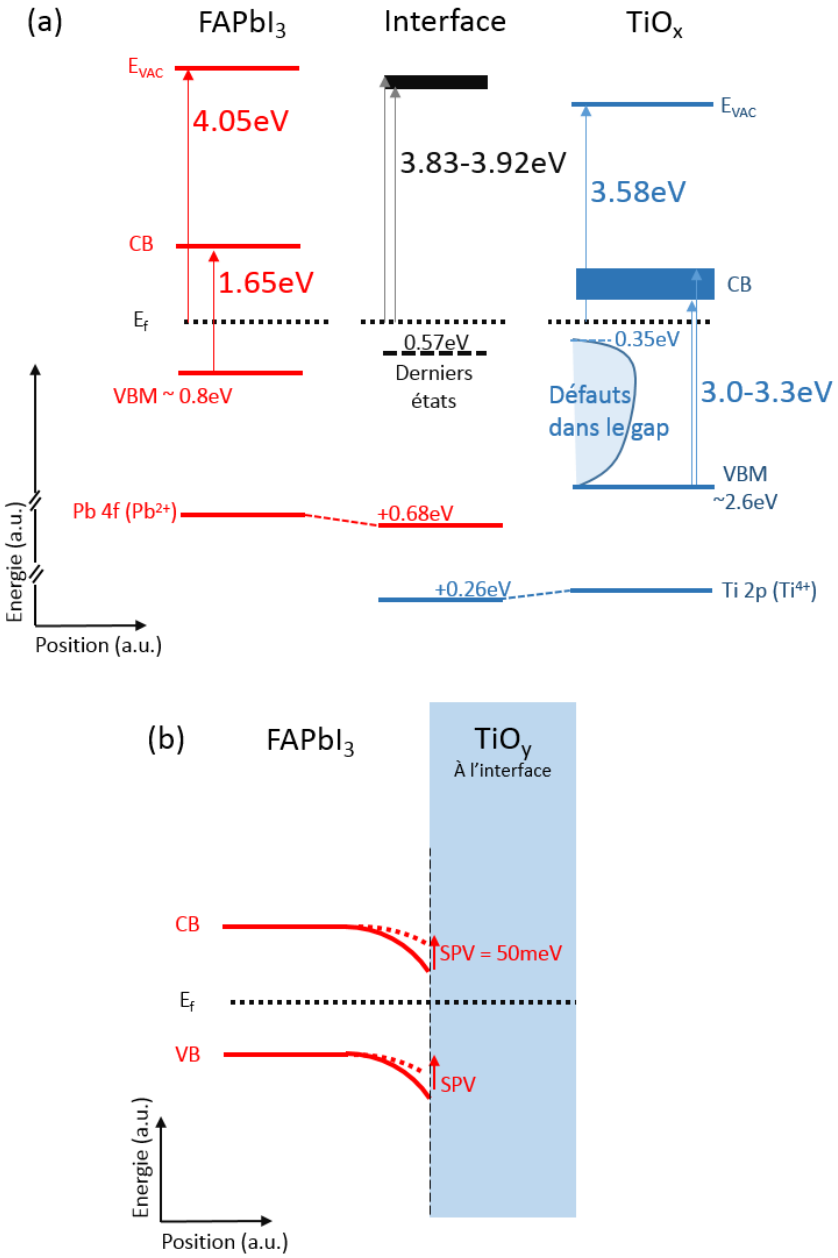

Figure 74 : (a) Schéma des niveaux d'energie extraits des mesures de photoémission statique pour FAPI, l'interface entre FAPI et TiO_y, et TiO_x pristine. (b) Schéma de la courbure de bande mise en évidence dans FAPI par les mesures SPV à l'interface entre FAPI et TiO_y.

donc être favorable à l'extraction des électrons de la couche de FAPI. La mesure de SPV à l'interface permet de mettre en évidence deux aspects cruciaux à cette interface : l'interface est favorable à l'extraction des électrons vers la couche de TiO_x et au moins une partie de la courbure de bande, de 0.05eV, est révélée dans FAPI à l'interface. Ces différentes considérations sont résumées par la reconstruction des niveaux d'énergie présentée en Figure 74. Les résultats obtenus par photoémission statique sont présentés en Figure 74(a) et ceux obtenus par SPV en Figure 74(b).

Dans le cas de MoO_x/FAPI, il semblerait également que l'interface soit favorable à l'extraction des trous générés dans les PNC, cependant, la présence d'une seconde composante dans le plomb et

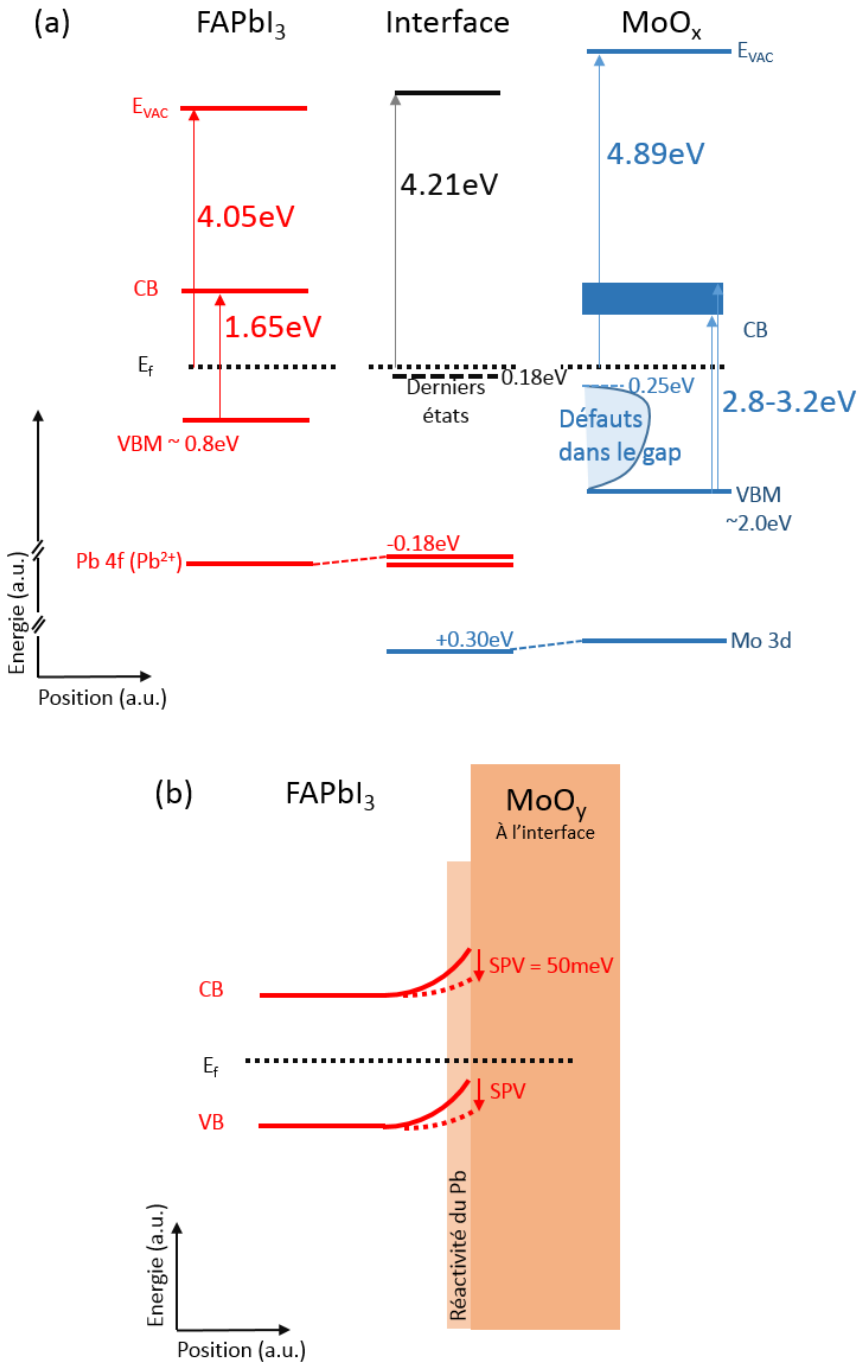

Figure 75 : (a) Diagrammes des niveaux d'energie de FAPI, de l'interface entre FAPI et MoO_y, et MoO_x pristine reconstruits à l'aide des mesures de photoémission statique. (b)Schéma de la courbure de bandes mise en évidence dans FAPI à l'aide des mesures SPV à l'interface FAPI/MoO_y. L'encadré à l'interface dans les PNC traduit la présence d'une partie de la couche ayant réagi au contact avec MoO_x.

la modification des degrés d'oxydation du molybdène laissent suggérer la présence d'une réactivité à l'interface. Cette réactivité entre les pérovskites et MoO_3 avait déjà été mise en évidence dans le cas des couches polycristallines de $MAPbI_3$[77] et $MAPbI_{3-x}Cl_x$ [78] et se caractérise par une mauvaise performance des dispositifs associés. La réactivité entre les couches est alors inhibée par l'introduction d'une fine couche de spiro-MeOTAD[77], aujourd'hui directement utilisée comme couche de transport des trous[149], [217]. De manière similaire aux résultats obtenus à l'interface TiO_x/FAPI, une décorrélation univoque des différents phénomènes à l'interface MoO_x/FAPI est complexe. En effet, la modification du ratio Mo^{6+}/Mo^{5+} observée dans le spectre du niveau Mo 3d indique une réduction de l'oxyde de molybdène à l'interface. Cette réduction est associée à un transfert d'électrons de FAPI vers MoO_x et est appuyée par la réduction de l'énergie de liaison de la composante de Pb^{2+} dans le spectre du niveau Pb 4f à l'interface. En revanche, le décalage vers les énergies de liaison plus faibles de cette composante du plomb, le décalage vers les énergies de liaisons plus grandes du niveau Mo 3d ainsi que la nouvelle composante de plomb dans le spectre du Pb 4f, ne permettent pas d'identifier quelle part est associée au transfert d'électron, à la réactivité chimique, et à la modification des environnements chimiques des atomes de Pb et de Mo, ainsi que la part associée à une éventuelle courbure de bandes à l'interface. De plus, le spectre de la bande de valence montre des états jusqu'à 0.18eV du niveau de Fermi, or la position de ces états résulte à la fois de la courbure de bandes dans les matériaux à l'interface, de la réactivité chimique entre MoO_x et FAPI qui donnent lieu à la fois à de nouvelles espèces chimiques et potentiellement à une modification des orbitales de valences de FAPI et de MoOx, mais aussi à une éventuelle modification des états de défauts mesurés dans le gap de MoOx et à de nouveaux états de défauts. Il en va de même pour la valeur du travail de sortie, plus important que pour la couche de FAPI pristine et qui semble donc indiquer un caractère favorable pour l'extraction des trous de la couche, mais dont l'origine résulte à la fois de la courbure de bande, du dipôle d'interface et du transfert d'électron de FAPI vers MoO_x, ainsi que de la présence des espèces chimiques formées par réactivité entre les couches. De plus, le changement de stœchiométrie de MoO_x à l'interface impacte aussi directement la valeur du travail de sortie[59]. Cependant, les mesures SPV à l'interface permettent de mettre en évidence de manière univoque un caractère favorable à l'extraction des trous de la couche de FAPI vers celle de MoO_x, ainsi qu'une partie au moins, de la courbure de bande présente dans FAPI à l'interface. Ces considérations sont résumées en Figure 75(a) pour les résultats obtenus par photoémission statique et en Figure 75(b) pour les mesures SPV.

Les différents résultats présentés dans cette partie sur les propriétés des nanocristaux de FAPI et aux interfaces avec TiO_x et MoO_x, sont le résultat de l'étude réalisée par l'équipe « Optoelectronics of Confined Nanocrystals » d'E. Lhuillier au sein de l'INSP, qui a réalisé toutes les étapes de la synthèse du matériau jusqu'au mesures synchrotron en collaboration avec la ligne TEMPO de SOLEIL et en partie, l'exploitation des résultats. Ma participation à cette étude a été dans un premier temps, la production des films de FAPI pour voir l'impact de l'échange de ligands à travers les mesures de DRX et de transport et ensuite l'exploitation des mesures statiques de XPS et d'UPS.

Ces résultats restent cependant spécifiques à la préparation des PNC par spincoating et dont les ligands ont été échangés par acétate d'éthyle. Afin de comprendre plus en détails les propriétés de surface et d'interface des PNC ainsi que leur évolution face aux paramètres environnementaux, l'étude de couches de PNC produites par spray sous vide que j'ai développé pendant ma thèse est présentée dans la sous partie suivante.

E. Ouverture : Déposition par spray sous vide et mesures in-situ

Dans les matériaux comme les PNC, présentant une certaine richesse en termes de chimie et de propriétés électroniques, la compréhension de l'évolution de ces propriétés aux interfaces avec d'autres matériaux ou encore face à l'environnement sont des points cruciaux dans la quête d'obtention de cellules solaires viables pour le commerce, c'est-à-dire à haute efficacité et stable au

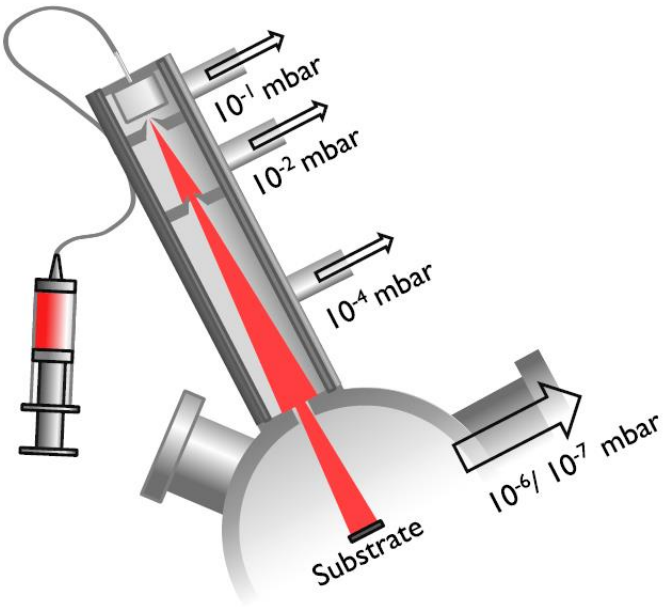

Figure 76: Principe de fonctionnement du spray sous vide.

cours du temps face aux conditions réelles. La production de couches minces de PNC au laboratoire est principalement réalisée à l'aide de spincoating que ce soit à l'air ou sous atmosphère contrôlée en boite à gants. Les conditions dans lesquelles sont réalisées ces couches sont multiples à travers la vaste littérature qui existe sur le sujet des PNC, rendant parfois la comparaison des résultats et observations difficile entre les articles. De plus les propriétés intrinsèques du matériau pourraient être obscurcies

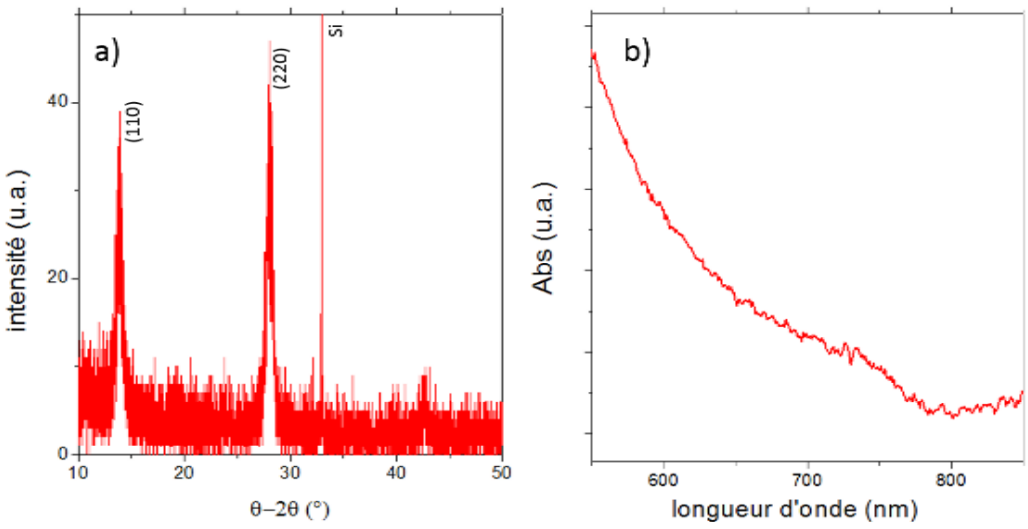

Figure 77: Diffractogramme (a) et spectre d'absorption UV-visible (b) des PNC déposés par spray sous vide.

par l'exposition immédiate des PNC à l'air. Enfin, l'étude des interfaces entre deux matériaux est généralement explorée dans un contrôle total de l'atmosphère, généralement sous vide, en déposant peu à peu un matériau A sur un matériau B, étude qui n'est pas accessible directement lorsque les matériaux sont déposés par spincoating. L'évaporation thermique sous vide des PNC n'est cependant pas possible au vu de la sensibilité à la température de ces matériaux. Dans un désir d'explorer plus en détails les propriétés du matériau, les interfaces et leur sensibilité aux facteurs environnementaux, tout en s'affranchissant des paramètres environnants au moment du dépôt de la couche, j'ai travaillé sur le développement d'une technique de dépôt des PNC par spray sous vide. Le principe de fonctionnement du spray est schématisé en Figure 76. La suspension de nanocristaux est injectée dans l'entrée du système à l'aide d'une seringue contrôlée par un pousse-seringue, et connectée à un capillaire. La suspension est amenée par le capillaire à l'entrée du système de spray et est alors aspirée progressivement à travers différents étages de pompages permettant l'évaporation du solvant. Les

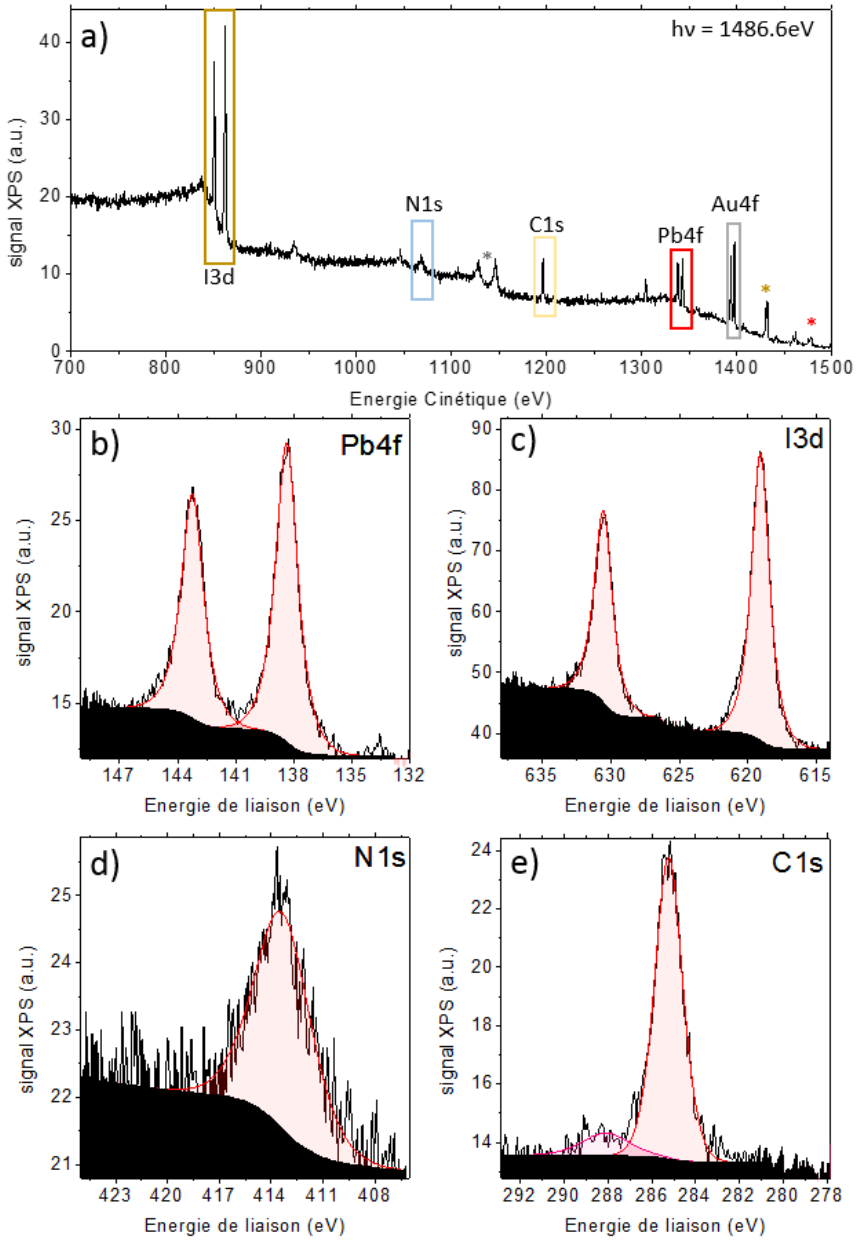

Figure 78 : Mesures XPS d'un échantillon de FAPI déposé par spray sous vide à l'INSP sur substrat d'or. Overview (a), Spectres du Pb 4f (b), I 3d(c), N 1s(d) et C 1s(e). Les spectres sont tous mesurés à l'aide d'une energie de photon de 1486.6eV.

PNC sont alors déposés à la surface du substrat sous ultravide. Des couches minces de PNC ont été réalisées par déposition spray sur des wafers de Silicium pour leur analyse par diffraction de rayons-X. La mesure du diffractogramme, Figure 77(a), révèle que les nanocristaux de FAPI ont toujours une structure cristalline correspondant à la phase α du matériau. De plus, l'analyse de la largeur du pic de diffraction à 2θ = 28° par la formule de Scherrer indique une taille moyenne des nanocristaux de 11.8±3nm similaire à celle observée pour les échantillons préparés par spincoating. Ainsi, aucune modification structurale des nanocristaux ne semble à priori avoir lieu lors du dépôt par spray, en comparaison avec les échantillons produits par spincoating. D'autres couches minces de nanocristaux de FAPI ont ensuite été réalisées sur lamelle de verre pour une caractérisation optique. La mesure du spectre d'absorption UV-visible de ces échantillons, Figure 77(b), révèle des caractéristiques optiques similaires aux PNC en suspension : le spectre consiste en un unique seuil d'absorption et une absence de structure associée à l'absence de confinement quantique dans le matériau. Le milieu du seuil d'absorption est utilisé pour estimer la valeur du gap optique des PNC déposés par spray, et est mesuré aux alentours de 765±5nm (1.62±0.02eV), indiquant un gap optique similaire au matériau en suspension. Une première campagne de mesures de photoémission a été réalisée à l'INSP. L'échantillon, produit par spray sous UHV, consiste en un dépôt de PNC sur un substrat d'or qui est directement amené sous vide vers la chambre d'analyse XPS. Les différentes mesures sont présentées Figure 78. Le spectre large, Figure 78(a), révèle la présence de pics caractéristiques de la présence des PNC (I, Pb, N et C) ainsi que ceux associés au substrat d'or, indiquant que la couche est inhomogène. L'analyse du spectre du niveau 4f du plomb, Figure 78(b), montre la présence d'une composante dont le niveau $4f^{7/2}$ est situé à une énergie de liaison de 138.03eV, associée aux atomes de plomb de la structure FAPI. Le bruit sur la mesure empêche cependant la détermination univoque de la présence d'une composante de Pb^0 dans le spectre du Pb 4f. Le spectre du niveau 3d de l'iode, Figure 78(c), montre également une unique composante dont le niveau $3d^{5/2}$ est situé à 619.13eV d'énergie de liaison associée aux PNC. Le spectre de N 1s ne montre qu'une seule composante à 413.34eV d'énergie de liaison et de largeur 3.83eV, dans laquelle les deux espèces inéquivalentes d'azote de la structure FAPI ne sont pas résolues dans cette mesure. Dans le cas du spectre C 1s, deux composantes sont observées à 285.23eV et 288.10eV d'énergie de liaison, associées aux atomes de carbone non équivalents provenant de l'environnement des PNC uniquement, à savoir, le FA^+ de la structure FAPI, les ligands (OLA et OA) ainsi que d'éventuelles molécules organiques résiduelles présentes dans la suspension. En effet, le substrat d'or ayant été préalablement chauffé à 230°C pendant une heure, le spectre du carbone du substrat chauffé (qui n'est pas présenté ici), montrait une quantité négligeable de carbone à la surface du substrat. Les différents paramètres de déconvolution sont résumés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de déconvolution des spectres XPS de FAPI déposé par spray à l'INSP.

Composante	E_B (eV)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
Pb $4f^{7/2}$	138.03	1.18	4.88
I $3d^{5/2}$	619.13	1.43	11.48
N 1s	413.34	3.83	--
C 1s (1)	285.23	1.50	--
C 1s (2)	288.10	2.53	--

Ainsi, le film de PNC produit ici par spray semble montrer des caractéristiques similaires aux couches produites par spincoating, en effet, une seule composante majoritaire est mise en évidence pour les spectres du plomb et de l'iode, le spectre de l'azote ne montre ici qu'une seule composante mais dont la largeur est double de celles mesuré en synchrotron sur les couches spincoatés avec également la présence de carbone, ici associée uniquement aux PNC. Quelques nuances sont cependant observées. Dans un premier temps, la présence de la composante de Pb^0 qui a pu être observé sur les échantillons préparés par spincoating, n'est pas mise en évidence de manière univoque

pour cet échantillon. Cependant, plusieurs sessions de mesures XPS ont été réalisées à l'INSP après dépôt in-situ des PNC sur substrat d'or, et certains échantillons présentent une composante de Pb^0. Trois tendances semblent ressortir dans l'apparition de cette composante : La première est associée à l'âge de la suspension, une autre est associée à la dilution de la suspension pour le dépôt et une dernière à l'exposition à la lumière ambiante. En effet, pour certains dépôts, la suspension de PNC utilisée pouvait parfois avoir été synthétisée un ou deux mois plus tôt et menait à des échantillons présentant une composante de Pb^0 ce qui n'était pas le cas lorsque les PNC avaient été synthétisés peu de temps avant le dépôt. Une autre tendance est observée avec le taux de dilution de la suspension pour le dépôt. En effet, les suspensions très diluées semblent également mener à des films de PNC présentant cette composante de Pb^0. Enfin, lors de la préparation des suspensions diluées pour le dépôt par spray, lorsque la suspension n'était pas protégée par de l'aluminium, la luminosité ambiante de la pièce semblait mener à une rapide dégradation de la suspension, la solution devenait jaunâtre dans un premier temps et devenait ensuite transparente avec un amas clair au fond de la solution, qui indique la dégradation en PbI_2. Ces observations semblent cohérentes avec des résultats publiés sur la stabilité des nanocristaux de $CsPbI_3$ par An et al.[209] où l'exposition des nanocristaux à la lumière ambiante mène à la désorption d'une partie des ligands à la surface des PNC qui résulte ensuite en la réduction des espèces de Pb^{2+} en Pb^0 à la surface. L'équilibre entre la dynamique d'adsorption et désorption des ligands à la surface des PNC penche plus vers la désorption des espèces dans les suspensions diluées, et donc, le phénomène de dégradation sous lumière est observé rapidement pour les solutions diluées et est plus lent dans les suspensions mères (de l'ordre du mois). Ensuite, une autre différence est trouvée au niveau de l'énergie de liaison du niveau 1s de l'azote. En effet, la composante du N1s est mesurée ici à 413.34eV tandis que dans le cas des échantillons préparés par spincoating et ayant subi un échange de ligands, les deux composantes sont trouvées à 398.51eV et 400.72eV, soit une moyenne à 399.62eV. La différence en énergie de liaison entre le niveau N1s et $Pb4f^{7/2}$ est de 275.31eV pour l'échantillon préparé par spray et de 261.18eV pour l'échantillon préparé par spincoating, et permet d'affirmer que cette différence est réelle et ne résulte pas d'une mauvaise calibration en énergie. Cette différence d'une dizaine d'électronvolts reste à éclaircir. Le spectre du carbone ne semble présenter que deux composantes dans le cas des PNC déposés par spray, avec une composante majoritaire, contre trois composantes dans le cas de l'échantillon spincoatés. La composante majoritaire du carbone est ici associée à la quantité bien plus importante de liaisons C-C dans les PNC déposés par spray qui n'ont pas subi d'échange de ligands et ont donc de longues chaines carbonées (OLA, OA) à la surface. Ainsi, hormis la différence d'énergie de liaison du niveau N1s, le film de PNC produit par spray semble similaire à ceux réalisés par spincoating et présente des caractéristiques distinctives liées à l'absence d'échange de ligands des nanocristaux.

Une campagne de mesure supplémentaire a été réalisée sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Les échantillons de PNC ont été produits sur place, in-situ et sur des substrats d'or. L'objectif de ces mesures était à la fois de mettre en évidence la faisabilité du dépôt progressif in-situ de PNC sur une ligne synchrotron et également de mettre en lumière la nature des nanocristaux produits par spray à l'aide de mesures de SPV résolues en temps. Le spectre large et les spectres du $Pb\ 4f^{7/2}$, I 4d et C 1s sont présentés en Figure 79 (a),(b),(c) et (d) respectivement. Le spectre large révèle la présence de pics caractéristiques des PNC ainsi que la présence de pic associé au substrat d'or, révélant de nouveau une couche inhomogène mais également d'une légère contamination à l'oxygène. Une différence notable est observée à la fois sur le spectre du plomb mais également sur le spectre de l'iode. En effet, le spectre du niveau $4f^{7/2}$ du plomb présente deux composantes, l'une majoritaire à 138.34eV qui est associée à la structure FAPI et une seconde à 137.34eV qui semble se trouver à une énergie de liaison trop grande pour correspondre à du Pb^0. Le spectre du niveau 4d de l'iode présente ici deux composantes, la majoritaire à 49.13eV qui est attribuée à la structure des PNC et une seconde

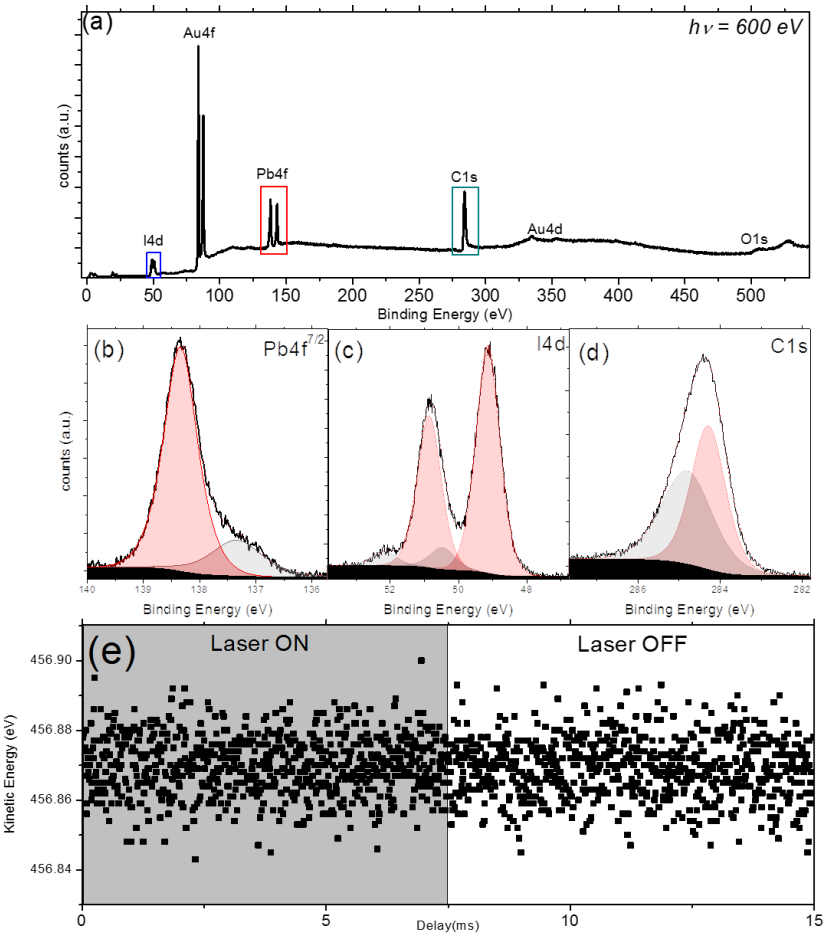

Figure 79 : Mesures XPS d'un échantillon de FAPI déposé par spray sous vide sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Overview (a), Spectres du Pb $4f^{7/2}$ (b), I 4d(c) et C 1s(d). Mesures de SPV résolues en temps en suivant l'energie de liaison du Pb $4f^{7/2}$ sous illumination laser 640nm et en utilisant une energie de photon sonde de 600eV(e).

à plus haute énergie de liaison. La présence de ces nouvelles composantes de plomb et d'iode indiquent la formation d'une nouvelle espèce chimique à la surface du film. Le spectre du carbone révèle deux composantes qui pourrait être associées à la composante large observée sur l'échantillon préparé par spray à l'INSP, cependant, cette attribution reste discutable étant donné l'apparition de cette nouvelle espèce chimique à la surface du film. Les différents paramètres de déconvolution sont résumés dans le Tableau 10 .

Tableau 10 : Paramètres de déconvolution des spectres de FAPI déposés par spray sous vide sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL.

Composante	E_B (eV)	FWHM (eV)	S.O. (eV)
Pb $4f^{7/2}$ (Pb^{2+} FAPI)	138.34	0.71	--
Pb $4f^{7/2}$ (?)	137.34	1.10	--
I $4d^{5/2}$ (I^- FAPI)	49.13	0.83	1.71
I $4d^{5/2}$ (?)	50.46	0.86	1.71
C 1s (1)	284.28	0.99	--
C 1s (2)	284.80	1.46	--

La mesure du signal SPV induit par une laser 640nm a été réalisée en suivant l'énergie de liaison de la composante du Pb associée à la structure FAPI et révèle l'absence de signal SPV mesurable, Figure 79(e). La formation d'une espèce chimique à la surface du film, associée à une voie de dégradation des

PNC, rend ces mesures non conclusives. En effet, à titre d'exemple, une dégradation de FAPI en PbI_2 dont le gap optique est plus important rendrait la couche transparente au laser utilisé comme source d'excitation. La compréhension des mécanismes à l'origine de cette dégradation est nécessaire pour pouvoir réitérer les mesures de SPV et ainsi affirmer ou non l'absence de signal SPV dans les PNC déposés par spray et n'ayant pas subi d'échange de ligands.

La caractérisation des propriétés structurales et optiques des couches de PNC produites à l'aide du spray révèle cependant le maintien des propriétés au cours du dépôt et des propriétés similaires aux couches produites par spincoating. Des mesures de photoémission ont également été réalisées, directement après le dépôt sous vide sans passage de l'échantillon à l'air et révèlent la faisabilité du dépôt par spray des PNC pour des mesures in-situ ainsi qu'une similarité des échantillons à ceux produits par spincoating. Des mesures réalisées lors d'une campagne au synchrotron SOLEIL ont révélé cependant une dégradation de la couche de PNC lors de la campagne qui se traduit par l'apparition d'une nouvelle espèce chimique à la surface de la couche. Les mesures de signal SPV obtenus ne sont donc malheureusement pas conclusives et devront être réitérées une fois l'origine de la dégradation mise en évidence. Cette technique de dépôt permettra l'étude des propriétés de surface et d'interface des PNC en contrôlant entièrement les paramètres atmosphériques, et ouvrent la porte vers de nouveaux types de mesures sur les PNC et une meilleure compréhension des facteurs limitants l'obtention de cellules solaires à haute efficacité ainsi que dans d'autres dispositifs optoélectroniques.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'articule autour de la compréhension des propriétés électroniques aux interfaces des cellules solaires de nouvelle génération. Les interfaces entre les différents matériaux d'une cellule solaire jouent un rôle primordial dans les propriétés de transport entre ces couches, et ce, notamment en terme d'extraction des charges aux interfaces qui impacte directement les performances des cellules solaires. La compréhension de ces propriétés permet à la fois d'expliquer l'origine de leurs atouts et de leurs faiblesses ainsi que l'obtention d'informations cruciales pour leur amélioration. Différents axes d'études sont explorés au cours de cette thèse :

- L'exploration des propriétés d'interface de couches de TiO_x, utilisées pour l'extraction et le transport des électrons dans les cellules solaires, à l'interface avec une couche organique acceptrice d'électrons, C_{70}. La couche de TiO_x est préparée par une méthode de sputtering à basse température. Contrairement à ce qui est généralement observé dans les cellules solaires utilisant du TiO_x, cette technique de préparation de la couche ETL permet l'obtention de dispositifs performants sans la nécessité d'une préexposition à l'UV. L'étude présentée ici à l'interface TiO_x/C_{70} permet de mettre en évidence à travers l'alignement des niveaux d'énergie des matériaux, ainsi que la création d'un état d'interface, un caractère favorable à l'extraction efficace des électrons par TiO_x, et qui semble expliquer les bonnes performances des dispositifs associés en l'absence de traitement UV.

- L'études des propriétés des nanocristaux de pérovskite halogénée $FAPbI_3$ et de leurs interfaces avec des couches de transport sélectives, à savoir TiO_x(ETL) et MoO_x(HTL). Cette étude a permis de révéler l'organisation des niveaux d'énergie dans le matériau ainsi que le type de porteurs de charges majoritaires. L'étude des interfaces FAPI/TiO_x et FAPI/MoO_x permet de mettre en évidence le comportement des charges photogénérées dans FAPI aux interfaces avec les couches de transport. Ainsi, l'extraction sélective des charges par les couches ETL et HTL a pu être démontrée. Les aspects de dynamiques de charges dans le matériau et aux interfaces, sont également explorés.

- Le développement d'une nouvelle technique de déposition sous UHV de matériaux sensibles qui a pu être démontrée pour les nanocristaux de pérovskite halogénée, et qui pourra être exploitée pour l'exploration in-situ de nouvelles interfaces.

Dans la première étude, l'intérêt a été porté sur une couche de transport d'électrons largement utilisée dans les différentes technologies solaires émergentes, à savoir TiO_x. Dans les cellules solaires organique notamment, un phénomène connu est l'apparition d'une courbe I-V de forme en « S » caractéristique dans les dispositifs utilisant des couches de TiO_x. Cette forme en « S » semble résulter d'un mauvais alignement des niveaux d'énergie à l'interface avec les molécules accepteuses d'électrons, ou autrement dit, de la formation d'une barrière d'énergie entre les niveaux de conduction des deux matériaux. La présence de cette barrière de potentiel est un frein à l'extraction efficace des électrons par TiO_x. Ce comportement des courbes I-V est connu pour disparaitre après exposition de la cellule à la lumière UV, phénomène qui semblerait être expliqué par la neutralisation et la désorption des atomes d'oxygène chemisorbés à la surface de TiO_x. Ce processus doit être répété pour conserver la performance des cellules. Une nouvelle technique de dépôt des couches de TiO_x, développée à l'Université du Syd Danemark, mène à des cellules solaires qui ne présentent pas ces caractéristiques

néfastes et montrent de bonnes performances sans nécessité de préexposition à la lumière UV. Ces couches de TiO_x sont réalisées par sputtering à basse température (150°C). L'étude réalisée dans ce travail de thèse a consisté à mettre en évidences les propriétés électroniques du matériau TiO_x préparé par cette méthode et ce à l'interface avec une molécule accepteuse d'électron modèle, le C_{70}. Pour ce faire, des techniques de photoémission en rayonnement synchrotron ont été utilisées pour mettre en évidence dans un premier temps la stœchiométrie de la surface des couches de TiO_x et ensuite étudier l'interface avec les molécules de C_{70} en les déposant sous ultravide en différentes étapes. Le matériau a été préalablement caractérisé par DRX montrant la présence majoritaire de la phase cristalline anatase de TiO_2. Une première étape a été de caractériser la surface de TiO_x seule par photoémission statique. Ces mesures ont permis de mettre en évidence plusieurs choses, à savoir la présence d'un degré d'oxydation majoritairement +IV pour les atomes de Ti, avec en très faible proportion, la présence d'un léger caractère métallique à la surface. Ce caractère légèrement métallique se retrouve également sur les mesures de la bande de valence par UPS, à travers une densité d'état non nulle au niveau de Fermi. Les mesures de la bande de valence ont également mis en évidence la présence d'un état de défaut dans le gap de TiO_x. Cet état de défaut est connu pour les couches d'oxydes métalliques et trouve pour origine des lacunes en oxygène à la surface et sous-surface du matériau. Cette même série de mesures a ensuite été réalisée après dépôt d'une fine couche de C_{70} sur la surface de TiO_x, puis ensuite d'une couche plus épaisse de C_{70}. Ces mesures ont pu mettre en évidence deux points cruciaux : premièrement, un alignement des bandes de C_{70} à l'interface avec TiO_x, favorable à l'extraction des électrons. Puis, la présence d'un état résiduel dans le gap à l'interface avec TiO_x. En utilisant un modèle simple pour représenter le taux de couverture de la surface de TiO_x par les molécules de C_{70} (couche fine), les calculs montraient que le signal de défaut observé dans le gap était deux fois plus grand qu'attendu. En effet, il était possible d'estimer que l'état de défaut qui persistait dans le gap à l'interface provenait simplement du signal initial de défaut de la couche de TiO_x dont l'intensité aurait été réduite par la présence de C_{70} au-dessus de la couche, or, le calcul montre que si c'était le cas, le signal aurait dû être deux fois plus faible. Des mesures de photoémission résonante ont alors été utilisées afin d'élucider l'origine de cet état de défaut. Ces mesures ont montré pour la couche de TiO_x seule, que l'état de défaut dans le gap a pour origine les orbitales 3d du Ti partiellement remplies et qui est directement lié à la présence des lacunes d'oxygène dans le matériau. Cependant, dans le cas de l'interface C_{70}/TiO_x, cet état de défaut n'apparait pas dans les mesures de photoémission résonnante, ce qui suggère que la nature de l'état de défaut dans le gap change à l'interface et correspond à un nouvel état d'interface dans le gap. Enfin, ces différentes informations ont permis de reconstruire un diagramme des différents niveaux d'énergie à l'interface entre TiO_x et C_{70} montrant le bon alignement des niveaux de transport sans barrière de potentiel, et la présence d'un état d'interface dans le gap. L'absence d'une barrière de potentiel entre les niveaux de transport d'électrons et la présence d'un état qui semble saturer les défauts de la couche de TiO_x à l'interface, sont le signe d'un caractère favorable à l'extraction des électrons par TiO_x. Ces résultats expliquent l'absence de la courbe caractéristique en S dans les cellules solaires qui utilisent ces couches de TiO_x et donc, le fait qu'elles n'aient pas la nécessité d'être pré-exposées à l'UV pour avoir des bonnes performances. Une meilleure compréhension du mécanisme à l'origine de la formation de l'état d'interface reste cependant nécessaire.

La deuxième étude de ce travail de thèse porte sur les nanocristaux de pérovskite halogénée, synthétisés à l'INSP dans le groupe d'E.Lhuillier, en vue de leur intégration dans les cellules solaires. Une première étape a consisté à caractériser les différentes propriétés du matériau en sortie de synthèse et a permis de déterminer le gap optique des nanocristaux de FAPI (de 1.65eV) et l'absence de confinement quantique dans le matériau, l'obtention de la phase cristalline d'intérêt pour les applications optoélectroniques (la phase cubique α) et également de montrer l'efficacité d'une

stratégie d'échange des ligands en surfaces des nanocristaux en vue d'améliorer les propriétés de transport des films de nanocristaux. Des mesures de photoémission statique ainsi que des mesures de phototension de surface résolues en temps sur synchrotron ont ensuite été réalisées afin de mettre en évidence l'organisation des différentes niveaux d'énergie des nanocristaux de FAPI et également déterminer le type de porteur de charges majoritaire. Ces mesures ont permis de reconstruire un diagramme des niveaux d'énergie et de montrer la présence d'un léger caractère de type P pour les nanocristaux ayant subi l'échange de ligands. Les dynamiques d'excitation et de recombinaison des charges ont également pu être révélées. L'évolution de ces propriétés a ensuite été étudiée à l'interface des nanocristaux avec les couches de transport sélectives de TiO_x et de MoO_x. L'évolution des compositions des niveaux de cœurs des différents matériaux a été suivie. Dans le cas de TiO_x, l'évolution des différentes contributions dans le niveau de cœur Ti 2p ainsi que l'élargissement de la composante du Pb 4f associée aux nanocristaux ont permis de mettre en évidence un transfert d'électrons de la couche de TiO_x vers la couche de FAPI. En revanche, la mesure des travaux de sortie, des spectres de bandes de valence et des niveaux de cœurs, ne permettent pas directement de distinguer les contributions provenant d'une courbure de bande, d'une réactivité chimique et d'un changement d'environnement chimiques des atomes ou encore la valeur du dipôle formé à l'interface. Cependant, le travail de sortie de la couche de nanocristaux couverte par TiO_x est plus faible que pour les nanocristaux seuls, et les mesures SPV indiquent une courbure de bande à l'interface dans les nanocristaux vers les énergies de liaisons plus grandes, plus prononcée que dans la couche de FAPI pristine. Ainsi, ces résultats indiquent un caractère favorable à l'extraction des électrons de FAPI vers TiO_x dans les dispositifs. Dans le cas de l'interface des nanocristaux de FAPI avec MoO_x, cette même série de mesures a montré non seulement un transfert d'électrons de FAPI vers MoO_x mais a également mis en évidence la formation de nouvelles espèces chimiques à l'interface. De manière similaire, la distinction des différentes contributions (courbure de bande, réactivité chimique et états d'interface, changement d'environnement des atomes, dipôle d'interface) reste complexe avec les données présentées. En revanche, l'augmentation du travail de sortie de la couche de nanocristaux après dépôt de MoO_x et l'inversion de la courbure de bande dans les nanocristaux à l'interface, indiquent un caractère favorable à l'extraction des trous de FAPI vers MoO_x. Différentes mesures pourraient être envisagées pour étayer ces résultats. Le dépôt progressif in-situ des couches d'oxydes sur une couche de nanocristaux pourrait permettre, en suivant les différents niveaux de cœurs de chacun des composés, le travail de sortie et la bande de valence à différentes étapes de dépôt, une meilleure compréhension des différents phénomènes à l'interface. En effet, le suivi des différents niveaux au fur et à mesure du dépôt pourrait faire ressortir une tendance qui pourrait révéler la courbure de bande dans l'oxyde à l'interface par exemple. Une meilleure compréhension des niveaux associés à la bande de valence pourrait également être obtenue avec un dépôt progressif, dans l'hypothèse où la courbure de bande serait révélée et en prenant en compte l'atténuation du signal du substrat, il serait possible d'obtenir des indications sur la modification ou la formation éventuels d'états d'interface dans le gap. Enfin, le dépôt jusqu'à l'obtention d'une couche en volume d'oxyde permettrait d'extraire la valeur du dipôle à l'interface. De plus, différentes mesures de SPV pourraient également permettre d'apporter de nouvelles informations. L'étude de la dépendance du décalage d'énergie de liaison induit dans le niveau Pb 4f sous illumination en fonction de la puissance du laser pourrait permettre d'obtenir une meilleure idée de la véritable valeur de la courbure de bande induite à la surface des nanocristaux à l'interface avec les couches de transport. Une meilleure compréhension de l'extraction des charges vers les couches d'oxydes pourrait également être obtenue par une mesure similaire de SPV à l'interface, avec la même longueur d'onde de laser mais en suivant l'évolution de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur associé à la couche d'oxyde, tel que Ti 2p pour TiO_x par exemple. Ces mesures pourraient également être complétées par des mesures de transport dans les dispositifs réalisés par ces méthodes de préparation des couches afin d'obtenir une meilleure

corrélation entre les résultats exposés dans ces études et les performances du dispositif. Des mesures de photoémission résonante pourraient aussi apporter des informations sur le rôle des états de défauts dans le gap des oxydes à l'interface, de la même manière qu'à l'interface TiO_x/C_{70}. Enfin, pour s'affranchir du couplage chimique avec les oxydes et améliorer l'extraction des charges, il est possible d'envisager d'introduire de nouveaux matériaux pour les couches de transports. En effet, l'équipe prévoit d'étudier les propriétés des dichacolgénures de métaux de transitions 2D (2D-TMDC) tels que TiS_2 et WSe_2 à l'interface avec les nanocristaux pour leur propriétés de couches de transport sélectives et leur stabilité aux facteurs environnementaux tels que l'humidité, l'oxygène et la température[218].

Le troisième axe de travail s'est tournée vers le développement de la technique de dépôt par spray sous vide. Cette technique permet le dépôt sous environnement contrôlé de matériaux fragiles à partir d'une solution ou d'une suspension. En effet, les techniques de dépôt sous vide telles que l'évaporation thermique limite le spectre de matériau qui peuvent être utilisés de par le fait qu'il faille chauffer le matériau, ce qui peut dans certains d'entre eux engendrer des dégradations. Cette technique de dépôt par spray a pu au cours de ma thèse se montrer réalisable pour les nanocristaux de pérovskites. Différentes mesures de spectroscopies d'absorption UV-visible, de diffraction de rayons X, d'AFM et de photoémission ont montré le maintien des propriétés des nanocristaux lorsque déposés sous vide par spray. La faisabilité du dépôt par spray de FAPI s'avère utile dans l'optique de comprendre les propriétés aux interfaces avec différents matériaux, mais aussi afin d'élucider les différentes voies de dégradations des nanocristaux. En effet, les pérovskites de manière générale sont connues pour présenter des problèmes de stabilités et de multiples mécanismes de dégradation qui représentent un frein à l'utilisation de ces matériaux dans les cellules solaires. Cette technique de dépôt par spray permet ainsi de déposer le matériau sous atmosphère complétement contrôlée et permettra de mettre en évidence, par des mesures in-situ, les éléments clés au cœur des mécanismes de dégradation. Elle permet également de déposer les nanocristaux progressivement sous vide afin d'accéder aux mesures in-situ de nouvelles interfaces telles que l'interface FAPI/2D-TMDC qui sera réalisée par la suite dans l'équipe. De plus, et pour compléter cette discussion sur les études réalisées au cours de ma thèse, il serait envisageable d'utiliser la technique de dépôt par spray des nanocristaux de FAPI pour étayer les résultats obtenus aux interfaces avec TiO_x et MoO_x. En effet, il semble possible de déposer progressivement, par cette méthode, les nanocristaux de FAPI sur des substrats d'oxydes et de réaliser des mesures de photoémission similaires à celles présentées dans cette thèse. En revanche, une étape supplémentaire dans le développement de la technique de dépôt par spray est nécessaire. En effet, comme indiqué à plusieurs reprises, l'obtention de couches de nanocristaux conductrices nécessite une étape d'échange de ligands réalisée jusqu'ici en trempant la couche dans une solution. Ainsi, afin de produire des couches conductrices par spray, il faut également être en capacité d'effectuer l'échange de ligand par cette méthode. J'ai réalisé des premiers tests simples d'échange, en utilisant la solution d'échange (acétate d'éthyle saturée en acétate de plomb) déposée par spray sur des couches de nanocristaux de FAPI déposées sous vide auparavant. Le dépôt à partir de la solution semble réalisable, en revanche, les seules mesures de photoémission réalisées sur ces échantillons n'ont pas permis de conclure sur l'efficacité de la procédure d'échange par spray. Il semblerait nécessaire pour vérifier cela, de déposer les nanocristaux sur des électrodes interdigitées et de réaliser des mesures I-V avant et après dépôt de la solution d'échange, de manière similaire aux études présentées sur les couches produites par spin-coating. La technique de dépôt de couches de nanocristaux de pérovskite par spray sous vide, ou d'autres matériaux sensibles, apparait comme un outil puissant dans la compréhension des propriétés optoélectroniques à la surface et aux interfaces entre les matériaux au sein des cellules solaires, et complète la panoplie de méthodes de préparations de couches minces in-situ sous ultravide déjà maitrisée dans l'équipe.

L'étude des propriétés électroniques aux interfaces dans les cellules solaires consiste en la compréhension des mécanismes à l'origine de l'alignement des niveaux d'énergie et du comportement des charges dans le dispositif. Les charges photogénérées dans le(s) matériau(x) actif(s) des cellules solaires doivent être extraites par les couches adjacentes pour pouvoir être collectées aux électrodes. Une cellule solaire performante consiste en une gamme de matériaux capable de photogénérer un maximum de charges sous illumination et un choix des matériaux pour extraire au maximum ces charges. Ainsi, l'empilement des couches dans les cellules solaires correspond à l'ingénierie d'alignement des niveaux d'énergies pour maximiser l'extraction des charges. Une multitude de facteurs entre en compte dans les propriétés électroniques aux interfaces, comme cela a pu être montré dans les études présentées ici. Ce travail de thèse a permis, entre autres, de révéler l'alignement des niveaux d'énergie à plusieurs interfaces dans des cellules solaires de nouvelle génération, mais également, de mettre en évidence quelques-uns des mécanismes impliqués dans le comportement des charges aux interfaces entre le matériau actif et les couches de transports sélectives.

Liste des publications

- **Dylan Amelot**, Prachi Rastogi, Bertille Martinez, Charlie Gréboval, Clément Livache, Francesco Andrea Bresciani, Junling Qu, Audrey Chu, Mayank Goyal, Sang-Soo Chee, Nicolas Casaretto, Xiang Zhen Xu, Christophe Méthivier, Hervé Cruguel, Abdelkarim Ouerghi, Angshuman Nag, Mathieu G. Silly, Nadine Witkowski, and Emmanuel Lhuillier, « Revealing the Band Structure of FAPI Quantum Dot Film and Its Interfaces with Electron and Hole Transport Layer Using Time Resolved Photoemission », *J. Phys. Chem. C 2020, 124, 3873-3880*.

- **Dylan Amelot**, Mehrad, Quim Ros, Hervé Cruguel, Nicolas Casaretto, Albano Cossaro, Luca Floreano, Morten Madsen, and Nadine Witkowski, « Deciphering Electron Interplay at the Fullerene/Sputtered TiO_x Interface : A Barrier-Free Electron Extraction for Organic Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 16, 19460-19466*.

- Mariam Ahmad, **Dylan Amelot**, Hervé Cruguel, Bhushan R. Patil, Mehrad Ahmadpour, Erika Giangrisostomi, Ruslan Ovsyannikov, Mathieu Silly, Lenart Dudy, Morten Madsen and Nadine Witkowski, "Unveiling the Electronic State Interplay at Organic DBP/4P-NPD Exciton Blocking Interfaces in Organic Solar Cells" [*en cours de publication au 10/12/2021*].

- Amardeep Jagtap, Bertille Martinez, Nicolas Goubet, Audrey Chu, Clément Livache, Charlie Gréboval, Julien Ramade, **Dylan Amelot**, Paul Trousset, Amaury Triboulin, Sandrine Ithurria, Mathieu G. Silly, Benoit Dubertret, and Emmanuel Lhuillier, « Design of a Unipolar Barrier for a Nanocrystal-Based Short-Wave Infrared Photodiode », *ACS Photonics 2018, 5, 11, 4569-4576.*

- Junling Qu, Nicolas Goubet, Clément Livache, Bertille Martinez, **Dylan Amelot**, Charlie Gréboval, Audrey Chu, Julien Ramade, Hervé Cruguel, Sandrine Ithurria, Mathieu G. Silly, and Emmanuel Lhuillier, « Intraband Mid-Infrared Transitions in Ag_2Se Nanocrystals : Potential and Limitations for Hg-Free Low-Cost Photodetection », *J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 31, 18161-18167.*

- Eva Izquierdo, Marion Dufour, Audrey Chu, Clément Livache, Bertille Martinez, **Dylan Amelot**, Gilles Patriarche, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, and Sandrine Ithurria, « Coupled HgSe Colloidal Quantum Wells through a Tunable Barrier : A Strategy To Uncouple Optical and Transport Band Gap », *Chem. Mater. 2018, 30, 12, 4065-4072*.

- **Dylan Amelot**, Ammar Hassoun, Lise-Marie Chamoreau, Hani Amouri and Jamal Moussa, "Appealing Copper(I) and Silver(I) Coordination Polymers with an Unprecedented Betainoid Assembling Ligand", *Edelweiss Chemical Science Journal, 2019.*

Liste des présentations & posters

- **D. Amelot**, J. Ros, H. Cruguel, S. Royer, A. Calloni, G. Bussetti, E. Lhuillier, N. Witkowski, "*Formamidinium lead iodide (FAPI) perovskite nanocrystals for optoelectronics : towards in-situ measurements*", Summerschool Bad Honef, **Poster**, 2019.

- **D. Amelot**, N. Witkowski, E. Lhuillier, A. Calloni, G. Bussetti, H. Cruguel, S. Royer. " *New deposition route for formamidinium lead iodide (FAPbI3) perovskite nanocrystals*", MRS Boston Fall 19, **Présentation orale**, 2019.

- **D. Amelot**, M. Ahmadpour, J. Ros, H. Cruguel, A. Cossaro, L. Floreano, M. Madsen, N. Witkowski. "*hybrid state at the organic acceptor/ low-temperature sputtered TiO_x interface : a necessary property for efficient charge transport ?*", NanoGe 20, **Poster**, 2020.

- **D. Amelot**, H. Cruguel, S. Royer, G. Wantz, L. Hirsch, S. Sandrez, M. Silly, E. Lhuillier, N. Witkowski. "*Nanocristaux de pérovskite et leurs interfaces dans les cellules solaires de nouvelle génération*", Colloque de la cellule énergie du CNRS, Projets PEPS, **Poster**, 2021.

Bibliographie

[1] V. Masson-Delmotte et al., Eds., Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2021.

[2] 'https://www.ecologie.gouv.fr/changement-climatique-causes-effets-et-enjeux'. [Online]. Available: https://www.ecologie.gouv.fr/changement-climatique-causes-effets-et-enjeux

[3] 'https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions'. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions

[4] 'https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en'. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en

[5] 'https://www.ipcc.ch/sr15/'. [Online]. Available: https://www.ipcc.ch/sr15/

[6] 'https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions'. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions

[7] 'https://ourworldindata.org/emissions-by-sector'. https://ourworldindata.org/emissions-by-sector

[8] 'https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=sector&chartType=percentage&end_year=2018&source=CAIT&start_year=1990'. https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=sector&chartType=percentage&end_year=2018&source=CAIT&start_year=1990

[9] 'Trends in global CO2 and total greenhouse gas emissions: 2019 Report', p. 70.

[10] 'bp Statistical Review of World Energy 2020', p. 68, 2020.

[11] 'Levelized cost of energy (LCOE)'. https://www.lazard.com/perspective/lcoe2019

[12] ‘https://ourworldindata.org/cheap-renewables-growth’. https://ourworldindata.org/cheap-renewables-growth
[13] ‘California ISO - Renewables and emissions reports’. http://www.caiso.com/market/Pages/ReportsBulletins/RenewablesReporting.aspx (accessed Sep. 22, 2021).
[14] ‘Climate and Earth’s Energy Budget’, Jan. 14, 2009. https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance/page2.php (accessed Sep. 22, 2021).
[15] R. R. Hernandez et al., ‘Environmental impacts of utility-scale solar energy’, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 29, pp. 766–779, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2013.08.041.
[16] L. J. Walston, K. E. Rollins, K. E. LaGory, K. P. Smith, and S. A. Meyers, ‘A preliminary assessment of avian mortality at utility-scale solar energy facilities in the United States’, Renewable Energy, vol. 92, pp. 405–414, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.02.041.
[17] ‘Total Surface Area Required to Fuel the World With Solar’, Land Art Generator, Aug. 13, 2009. https://landartgenerator.org/blagi/archives/127 (accessed Oct. 06, 2021).
[18] ‘Ivanpah2.jpg (1280×720)’. https://file.ejatlas.org/img/Conflict/4793/Ivanpah2.jpg (accessed Sep. 22, 2021).
[19] P. Hofmann, Solid State Physics: An Introduction. John Wiley & Sons, 2015.
[20] C. Kittel, Introduction to solid state physics. New York, NY: Wiley, 1953.
[21] ‘Electronic band structure’, Wikipedia. Sep. 13, 2021. Accessed: Sep. 22, 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electronic_band_structure&oldid=1044069193
[22] A. Kahn, ‘Fermi level, work function and vacuum level’, Mater. Horiz., vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016, doi: 10.1039/C5MH00160A.
[23] ‘Solar Cells: A Guide to Theory and Measurement’, Ossila. https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory (accessed Sep. 22, 2021).
[24] M. T. Greiner and Z.-H. Lu, ‘Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces’, NPG Asia Mater, vol. 5, no. 7, pp. e55–e55, Jul. 2013, doi: 10.1038/am.2013.29.
[25] W. Shockley and H. J. Queisser, ‘Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells’, Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
[26] S. Rühle, ‘Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells’, Solar Energy, vol. 130, pp. 139–147, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
[27] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, ‘Solar cell efficiency tables (version 51)’, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 26, no. 1, pp. 3–12, 2018, doi: 10.1002/pip.2978.
[28] R. D. Schaller and V. I. Klimov, ‘High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion’, Phys. Rev. Lett., vol. 92, no. 18, p. 186601, May 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.186601.
[29] S. Wang, M. Khafizov, X. Tu, M. Zheng, and T. D. Krauss, ‘Multiple Exciton Generation in Single-Walled Carbon Nanotubes’, Nano Lett., vol. 10, no. 7, pp. 2381–2386, Jul. 2010, doi: 10.1021/nl100343j.
[30] H. Goodwin, T. C. Jellicoe, N. J. L. K. Davis, and M. L. Böhm, ‘Multiple exciton generation in quantum dot-based solar cells’, Nanophotonics, vol. 7, no. 1, pp. 111–126, Jan. 2018, doi: 10.1515/nanoph-2017-0034.
[31] A. D. Vos, ‘Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells’, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 13, no. 5, pp. 839–846, May 1980, doi: 10.1088/0022-3727/13/5/018.
[32] B. Ehrler, E. Alarcón-Lladó, S. W. Tabernig, T. Veeken, E. C. Garnett, and A. Polman, ‘Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit’, ACS Energy Lett., vol. 5, no. 9, pp. 3029–3033, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c01790.

[33] M. Sui, Y. Chu, and R. Zhang, ‘A review of technologies for high efficiency silicon solar cells’, J. Phys.: Conf. Ser., vol. 1907, no. 1, p. 012026, May 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1907/1/012026.
[34] A. G. Aberle, ‘Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review’, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, 2000, doi: 10.1002/1099-159X(200009/10)8:5<473::AID-PIP337>3.0.CO;2-D.
[35] A. Jangjoy, H. Bahador, and H. Heidarzadeh, ‘A Comparative Study of a Novel Anti-reflective Layer to Improve the Performance of a Thin-Film GaAs Solar Cell by Embedding Plasmonic Nanoparticles’, Plasmonics, vol. 16, no. 2, pp. 395–401, Apr. 2021, doi: 10.1007/s11468-020-01297-2.
[36] M. V. Dambhare, B. Butey, and S. V. Moharil, ‘Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends’, J. Phys.: Conf. Ser., vol. 1913, no. 1, p. 012053, May 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1913/1/012053.
[37] M. A. Green, ‘Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status’, J Mater Sci: Mater Electron, vol. 18, no. 1, pp. 15–19, Oct. 2007, doi: 10.1007/s10854-007-9177-9.
[38] J. Panigrahi and V. K. Komarala, ‘Progress on the intrinsic a-Si:H films for interface passivation of silicon heterojunction solar cells: A review’, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 574, p. 121166, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121166.
[39] E. T. Efaz et al., ‘A review of primary technologies of thin-film solar cells’, Eng. Res. Express, vol. 3, no. 3, p. 032001, Sep. 2021, doi: 10.1088/2631-8695/ac2353.
[40] I. M. Alarifi, ‘Advanced selection materials in solar cell efficiency and their properties - A comprehensive review’, Materials Today: Proceedings, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.427.
[41] L. Chang, M. Sheng, L. Duan, and A. Uddin, ‘Ternary organic solar cells based on non-fullerene acceptors: A review’, Organic Electronics, vol. 90, p. 106063, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.orgel.2021.106063.
[42] J. Gao et al., ‘Over 17.7% efficiency ternary-blend organic solar cells with low energy-loss and good thickness-tolerance’, Chemical Engineering Journal, vol. 428, p. 129276, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.129276.
[43] D. Li et al., ‘A Review on Scaling Up Perovskite Solar Cells’, Advanced Functional Materials, vol. 31, no. 12, p. 2008621, 2021, doi: 10.1002/adfm.202008621.
[44] M. K. Rao, D. N. Sangeetha, M. Selvakumar, Y. N. Sudhakar, and M. G. Mahesha, ‘Review on persistent challenges of perovskite solar cells’ stability’, Solar Energy, vol. 218, pp. 469–491, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.03.005.
[45] G. Ren et al., ‘Strategies of modifying spiro-OMeTAD materials for perovskite solar cells: a review’, J. Mater. Chem. A, vol. 9, no. 8, pp. 4589–4625, Mar. 2021, doi: 10.1039/D0TA11564A.
[46] K. Valadi, S. Gharibi, R. Taheri-Ledari, S. Akin, A. Maleki, and A. E. Shalan, ‘Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review’, Environ Chem Lett, vol. 19, no. 3, pp. 2185–2207, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01171-x.
[47] M. M. Rahman, M. R. Karim, H. F. Alharbi, B. Aldokhayel, T. Uzzaman, and H. Zahir, ‘Cadmium Selenide Quantum Dots for Solar Cell Applications: A Review’, Chemistry – An Asian Journal, vol. 16, no. 8, pp. 902–921, 2021, doi: 10.1002/asia.202001369.
[48] H. K. Jun, ‘Chapter 6 - Solution-processed quantum dot-sensitized solar cell based on “green” materials’, in Sustainable Materials for Next Generation Energy Devices, K. Y. Cheong and L.-C. Chen, Eds. Elsevier, 2021, pp. 133–147. doi: 10.1016/B978-0-12-820628-7.00006-X.
[49] L. Hu et al., ‘Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture’, Nat Commun, vol. 12, no. 1, p. 466, Jan. 2021, doi: 10.1038/s41467-020-20749-1.

[50] M. Yang, J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, and L. Fan, 'Hotspots, frontiers, and emerging trends of tandem solar cell research: A comprehensive review', International Journal of Energy Research, vol. n/a, no. n/a, doi: 10.1002/er.7074.
[51] S. Chauhan and R. Singh, 'A Review on Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells', May 2021, doi: 10.20944/preprints202105.0188.v1.
[52] Q. Deng et al., 'The effects of electron and hole transport layer with the electrode work function on perovskite solar cells', Mod. Phys. Lett. B, vol. 30, no. 27, p. 1650341, Oct. 2016, doi: 10.1142/S0217984916503413.
[53] M. Mirsafaei et al., 'Sputter-Deposited Titanium Oxide Layers as Efficient Electron Selective Contacts in Organic Photovoltaic Devices', ACS Appl. Energy Mater., vol. 3, no. 1, pp. 253–259, Jan. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01454.
[54] A. Swarnkar et al., 'Quantum dot–induced phase stabilization of α-CsPbI3 perovskite for high-efficiency photovoltaics', Science, vol. 354, no. 6308, pp. 92–95, Oct. 2016, doi: 10.1126/science.aag2700.
[55] PVEducation. Accessed: Jun. 27, 2018. [Online]. Available: https://www.pveducation.org/
[56] Z. Zhang and J. T. Yates, 'Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces', Chem. Rev., vol. 112, no. 10, pp. 5520–5551, Oct. 2012, doi: 10.1021/cr3000626.
[57] F.-S. Zu et al., 'Impact of White Light Illumination on the Electronic and Chemical Structures of Mixed Halide and Single Crystal Perovskites', Advanced Optical Materials, vol. 5, no. 9, p. 1700139, May 2017, doi: 10.1002/adom.201700139.
[58] D. Cahen and A. Kahn, 'Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments', Advanced Materials, vol. 15, no. 4, pp. 271–277, 2003, doi: 10.1002/adma.200390065.
[59] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W.-M. Tang, and Z.-H. Lu, 'Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies', Advanced Functional Materials, vol. 22, no. 21, pp. 4557–4568, 2012, doi: 10.1002/adfm.201200615.
[60] J. Bardeen, 'Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer', Phys. Rev., vol. 49, no. 9, pp. 653–663, May 1936, doi: 10.1103/PhysRev.49.653.
[61] 'The double dipole layer and work function of metals | Elsevier Enhanced Reader'. https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169433220315245?token=F99879D6BD4CFE3F2A53F880162CC2C3F887E03F70263DEE4BD15E03CEEBA1B448FBFD3BFF04928503CBB9D6694588A5&originRegion=eu-west-1&originCreation=20211005165427 (accessed Oct. 05, 2021).
[62] N. W. Ashcroft, A. W, il W. Ashcroft, and N. D. Mermin, Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
[63] A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato, 'Dependence of the Work Function of TiO2 (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe', J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 5, pp. 2128–2132, Feb. 2007, doi: 10.1021/jp0668403.
[64] J. R. Macdonald and C. A. Barlow, 'Work Function Change on Monolayer Adsorption', The Journal of Chemical Physics, vol. 39, no. 2, pp. 412–422, Jul. 1963, doi: 10.1063/1.1734263.
[65] S. Wendt et al., 'The Role of Interstitial Sites in the Ti3d Defect State in the Band Gap of Titania', Science, vol. 320, no. 5884, pp. 1755–1759, Jun. 2008, doi: 10.1126/science.1159846.
[66] P. Deák, B. Aradi, and T. Frauenheim, 'Oxygen deficiency in Ti O 2 : Similarities and differences between the Ti self-interstitial and the O vacancy in bulk rutile and anatase', Physical Review B, vol. 92, no. 4, Jul. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.045204.
[67] J. Li, R. Lazzari, S. Chenot, and J. Jupille, 'Contributions of oxygen vacancies and titanium interstitials to band-gap states of reduced titania', Physical Review B, vol. 97, no. 4, Jan. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.041403.
[68] J. X. Tang, K. M. Lau, C. S. Lee, and S. T. Lee, 'Substrate effects on the electronic properties of an organic/organic heterojunction', Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 23, p. 232103, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2209212.

[69] Y. Gao, 'Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices', Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 68, no. 3, pp. 39–87, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.mser.2010.01.001.
[70] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, 'Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces', Advanced Materials, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
[71] Y.-Z. Wang et al., 'A synchrotron-based photoemission study of the MoO_3/Co interface', The Journal of Chemical Physics, vol. 134, no. 3, p. 034706, Jan. 2011, doi: 10.1063/1.3546034.
[72] Q. Chen, C. Wang, Y. Li, and L. Chen, 'Interfacial Dipole in Organic and Perovskite Solar Cells', J. Am. Chem. Soc., vol. 142, no. 43, pp. 18281–18292, Oct. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c07439.
[73] V. W. Bergmann et al., 'Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell', Nat Commun, vol. 5, no. 1, p. 5001, Sep. 2014, doi: 10.1038/ncomms6001.
[74] Irfan, M. Zhang, H. Ding, C. W. Tang, and Y. Gao, 'Strong interface p-doping and band bending in C60 on MoOx', Organic Electronics, vol. 12, no. 9, pp. 1588–1593, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.06.007.
[75] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn, 'Role of the deep-lying electronic states of MoO3 in the enhancement of hole-injection in organic thin films', Appl. Phys. Lett., vol. 95, no. 12, p. 123301, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3231928.
[76] S. Yoon et al., 'Enhanced hole extraction by interaction between CuI and MoO3 in the hole transport layer of organic photovoltaic devices', Organic Electronics, vol. 32, pp. 200–207, May 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.02.036.
[77] P. Schulz et al., 'High-Work-Function Molybdenum Oxide Hole Extraction Contacts in Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 46, pp. 31491–31499, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10898.
[78] X. Liao et al., 'Chemical Interaction at the MoO_3/$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Interface', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 13, no. 14, pp. 17085–17092, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01284.
[79] N. Marinova, S. Valero, and J. L. Delgado, 'Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces', Journal of Colloid and Interface Science, vol. 488, pp. 373–389, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.021.
[80] S. Shao and M. A. Loi, 'The Role of the Interfaces in Perovskite Solar Cells', Advanced Materials Interfaces, vol. 7, no. 1, p. 1901469, 2020, doi: 10.1002/admi.201901469.
[81] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, 'Degradation of organic solar cells due to air exposure', Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, no. 20, pp. 3520–3530, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.06.041.
[82] W. Li et al., 'Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification', Energy Environ. Sci., vol. 9, no. 2, pp. 490–498, 2016, doi: 10.1039/C5EE03522H.
[83] R. Lessmann, Z. Hong, S. Scholz, B. Maennig, M. K. Riede, and K. Leo, 'Aging of flat heterojunction zinc phthalocyanine/fullerene C60 organic solar cells', Organic Electronics, vol. 11, no. 4, pp. 539–543, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.orgel.2009.12.010.
[84] P. Tyagi, R. Srivastava, L. I. Giri, S. Tuli, and C. Lee, 'Degradation of organic light emitting diode: Heat related issues and solutions', Synthetic Metals, vol. 216, pp. 40–50, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.10.016.
[85] M. Farronato, 'Structure and reactivity of Lutetium bis -Phthalocyanine Thin Films', p. 150.
[86] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, 3rd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-09280-4.
[87] C. J. Powell, 'Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy', Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 38, no. 2, p. 023209, Mar. 2020, doi: 10.1116/1.5141079.

[88] ‘XR3: Twin Anode X-ray Source’, p. 4.
[89] ‘Hemispherical electron energy analyzer’, Wikipedia. May 18, 2021. Accessed: Sep. 25, 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Hemispherical_electron_energy_analyzer&oldid=1023801435
[90] J. Maklar et al., ‘A quantitative comparison of time-of-flight momentum microscopes and hemispherical analyzers for time- and angle-resolved photoemission spectroscopy experiments’, Review of Scientific Instruments, vol. 91, no. 12, p. 123112, Dec. 2020, doi: 10.1063/5.0024493.
[91] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. St. C. Smart, and A. R. Gerson, ‘The Influence of Final-State Effects on XPS Spectra from First-Row Transition-Metals’, in Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), J. Woicik, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 217–262. doi: 10.1007/978-3-319-24043-5_10.
[92] J. Végh, ‘The Shirley background revised’, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 151, no. 3, pp. 159–164, May 2006, doi: 10.1016/j.elspec.2005.12.002.
[93] R. Schlaf, ‘PES calibration’. http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/PEScalibration.pdf
[94] C. R. Brundle, Electron Spectroscopy. Mittal Publications, 2002.
[95] M. P. Seah, I. S. Gilmore, and S. J. Spencer, ‘Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database’, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 120, no. 1, pp. 93–111, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(01)00311-5.
[96] A. G. Shard et al., ‘Intensity calibration and sensitivity factors for XPS instruments with monochromatic Ag Lα and Al Kα sources’, Surf Interface Anal, vol. 51, no. 7, pp. 763–773, Jul. 2019, doi: 10.1002/sia.6647.
[97] S. Yasuno, S. Ishimaru, and N. Ikeno, ‘Relative sensitivity factors in hard X-ray photoelectron spectroscopy’, Surface and Interface Analysis, vol. 50, no. 11, pp. 1191–1194, 2018, doi: https://doi.org/10.1002/sia.6420.
[98] D. Attwood and A. Sakdinawat, X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. doi: 10.1017/CBO9781107477629.
[99] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York: Dover Publications, 1989.
[100] J. Yano and V. K. Yachandra, ‘X-ray absorption spectroscopy’, Photosynth Res, vol. 102, no. 2, pp. 241–254, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9473-8.
[101] A. Bianconi, ‘Surface X-ray absorption spectroscopy: Surface EXAFS and surface XANES’, Applications of Surface Science, vol. 6, no. 3, pp. 392–418, Nov. 1980, doi: 10.1016/0378-5963(80)90024-0.
[102] K. W. Kolasinski, Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. John Wiley & Sons, 2008.
[103] ‘Elettra Sincrotrone Trieste’. https://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/aloisa/aloisa-instrumentation.html (accessed Sep. 25, 2021).
[104] M. Rioult, D. Stanescu, P. Le Fèvre, A. Barbier, and H. Magnan, ‘Resonant PhotoEmission Spectroscopy Investigation of Fe2O3 – TiO2 Heterojunctions for Solar Water Splitting’, Physics Procedia, vol. 85, pp. 4–11, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.11.074.
[105] M. Magnuson, ‘Electronic Structure Studies Using Resonant X-Ray and Photoemission Spectroscopy’, p. 104.
[106] K. C. Prince et al., ‘2p resonant photoemission study of ${\mathrm{TiO}}_{2}$s’, Phys. Rev. B, vol. 55, no. 15, pp. 9520–9523, Apr. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.55.9520.
[107] ‘TEMPO | French national synchrotron facility’. https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/tempo (accessed Sep. 25, 2021).

[108] B. F. Spencer et al., ‘Time-resolved surface photovoltage measurements at n-type photovoltaic surfaces: Si(111) and ZnO(10$\overline{1}$0)’, Phys. Rev. B, vol. 88, no. 19, p. 195301, Nov. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.195301.
[109] B. F. Spencer et al., ‘Chemically-specific time-resolved surface photovoltage spectroscopy: Carrier dynamics at the interface of quantum dots attached to a metal oxide’, Surface Science, vol. 641, pp. 320–325, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.susc.2015.03.010.
[110] B. F. Spencer et al., ‘Charge dynamics at heterojunctions for PbS/ZnO colloidal quantum dot solar cells probed with time-resolved surface photovoltage spectroscopy’, Appl. Phys. Lett., vol. 108, no. 9, p. 091603, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4943077.
[111] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, Surface Science: An Introduction. Springer Science & Business Media, 2013.
[112] A. Richardt and I. Richardt, La technique du vide. In Fine, 1998.
[113] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, ‘Phase Characterization of TiO2 Powder by XRD and TEM’, Agriculture and Natural Resources, vol. 42, no. 5, Art. no. 5, Dec. 2008.
[114] A. L. Patterson, ‘The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination’, Phys. Rev., vol. 56, no. 10, pp. 978–982, Nov. 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
[115] K. Virkki, E. Tervola, M. Ince, T. Torres, and N. V. Tkachenko, ‘Comparison of electron injection and recombination on TiO2 nanoparticles and ZnO nanorods photosensitized by phthalocyanine’, Royal Society Open Science, vol. 5, no. 7, p. 180323, doi: 10.1098/rsos.180323.
[116] M. M. Tavakoli, P. Yadav, R. Tavakoli, and J. Kong, ‘Surface Engineering of TiO2 ETL for Highly Efficient and Hysteresis-Less Planar Perovskite Solar Cell (21.4%) with Enhanced Open-Circuit Voltage and Stability’, Advanced Energy Materials, vol. 8, no. 23, p. 1800794, 2018, doi: 10.1002/aenm.201800794.
[117] Ç. Kırbıyık, M. Can, and M. Kuş, ‘Interfacial modification via boronic acid functionalized self-assembled monolayers for efficient inverted polymer solar cells’, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 107, p. 104860, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104860.
[118] H.-C. Liao et al., ‘Diketopyrrolopyrrole-based oligomer modified TiO2 nanorods for air-stable and all solution processed poly(3-hexylthiophene):TiO2 bulk heterojunction inverted solar cell’, J. Mater. Chem., vol. 22, no. 21, pp. 10589–10596, May 2012, doi: 10.1039/C2JM30334E.
[119] U. Diebold, ‘The surface science of titanium dioxide’, Surface Science Reports, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
[120] A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, ‘Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells’, Thin Solid Films, vol. 706, p. 138093, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138093.
[121] A. Lewkowicz et al., ‘Thickness and structure change of titanium(IV) oxide thin films synthesized by the sol–gel spin coating method’, Optical Materials, vol. 36, no. 10, pp. 1739–1744, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.optmat.2014.02.033.
[122] S. S. Shin, S. J. Lee, and S. I. Seok, ‘Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells’, Advanced Functional Materials, vol. 29, no. 47, p. 1900455, 2019, doi: 10.1002/adfm.201900455.
[123] C. Waldauf et al., ‘Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact’, Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 23, p. 233517, Dec. 2006, doi: 10.1063/1.2402890.
[124] A. Hadipour, R. Müller, and P. Heremans, ‘Room temperature solution-processed electron transport layer for organic solar cells’, Organic Electronics, vol. 14, no. 10, pp. 2379–2386, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.orgel.2013.05.028.
[125] X. Bao, L. Sun, W. Shen, C. Yang, W. Chen, and R. Yang, ‘Facile preparation of TiOX film as an interface material for efficient inverted polymer solar cells’, J. Mater. Chem. A, vol. 2, no. 6, pp. 1732–1737, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3TA13275G.

[126] Z. Lin, C. Jiang, C. Zhu, and J. Zhang, 'Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO2 Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 3, pp. 713–718, Feb. 2013, doi: 10.1021/am302252p.
[127] P. Krüger et al., 'Defect States at the TiO 2 (110) Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction', Physical Review Letters, vol. 100, no. 5, Feb. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.055501.
[128] P. G. Moses, A. Janotti, C. Franchini, G. Kresse, and C. G. Van de Walle, 'Donor defects and small polarons on the TiO_2 (110) surface', Journal of Applied Physics, vol. 119, no. 18, p. 181503, May 2016, doi: 10.1063/1.4948239.
[129] V. Lanzilotto, G. Lovat, G. Fratesi, G. Bavdek, G. P. Brivio, and L. Floreano, 'TiO_2 (110) Charge Donation to an Extended π-Conjugated Molecule', The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 6, no. 2, pp. 308–313, Jan. 2015, doi: 10.1021/jz502523u.
[130] S. Trost et al., 'Overcoming the "Light-Soaking" Issue in Inverted Organic Solar Cells by the Use of Al:ZnO Electron Extraction Layers', Advanced Energy Materials, vol. 3, no. 11, pp. 1437–1444, 2013, doi: 10.1002/aenm.201300402.
[131] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Flügge, T. Riedl, and W. Kowalsky, 'Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers', Appl. Phys. Lett., vol. 96, no. 24, p. 243305, Jun. 2010, doi: 10.1063/1.3455108.
[132] J. Kim, G. Kim, Y. Choi, J. Lee, S. Heum Park, and K. Lee, 'Light-soaking issue in polymer solar cells: Photoinduced energy level alignment at the sol-gel processed metal oxide and indium tin oxide interface', Journal of Applied Physics, vol. 111, no. 11, p. 114511, Jun. 2012, doi: 10.1063/1.4728173.
[133] H. Hintz, H.-J. Egelhaaf, L. Lüer, J. Hauch, H. Peisert, and T. Chassé, 'Photodegradation of P3HT−A Systematic Study of Environmental Factors', Chem. Mater., vol. 23, no. 2, pp. 145–154, Jan. 2011, doi: 10.1021/cm102373k.
[134] D. Amelot et al., 'Deciphering Electron Interplay at the Fullerene/Sputtered TiO_x Interface: A Barrier-Free Electron Extraction for Organic Solar Cells', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 13, no. 16, pp. 19460–19466, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01966.
[135] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, 'Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range', Surf. Interface Anal., vol. 43, no. 3, pp. 689–713, Mar. 2011, doi: 10.1002/sia.3522.
[136] H.-N. Li, X.-X. Wang, and W.-F. Ding, 'Electron attenuation lengths in fullerene and fullerides', Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 153, no. 3, pp. 96–101, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.elspec.2006.07.002.
[137] B. Han et al., 'Electronic transitions and excitations in solid ${\mathrm{C}}_{70}$ studied by EELS and XPS C 1s satellite structures', Phys. Rev. B, vol. 51, no. 11, pp. 7179–7185, Mar. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.7179.
[138] A. V. Soldatov, 'Topochemical Polymerization of C70 Controlled by Monomer Crystal Packing', Science, vol. 293, no. 5530, pp. 680–683, Jul. 2001, doi: 10.1126/science.1061434.
[139] C. Sánchez-Sánchez et al., 'Valence band electronic structure characterization of the rutile TiO2 (110)-(1×2) reconstructed surface', Surface Science, vol. 608, pp. 92–96, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.susc.2012.09.019.
[140] C. L. Chen et al., 'Electronic properties of free-standing TiO2 nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization', Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 17, no. 34, pp. 22064–22071, Aug. 2015, doi: 10.1039/C5CP02888D.
[141] K. Okada and A. Kotani, 'Theory of core level X-ray photoemission and photoabsorption in Ti compounds', Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 62, no. 1, pp. 131–140, Mar. 1993, doi: 10.1016/0368-2048(93)80010-J.
[142] M. Sánchez-Agudo et al., 'Resonant Photoemission and X-ray Absorption Study of the Electronic Structure of the TiO2−Al2O3 Interface', Langmuir, vol. 17, no. 23, pp. 7339–7343, Nov. 2001, doi: 10.1021/la010868i.

[143] P. Reckers et al., 'Deep and Shallow TiO2 Gap States on Cleaved Anatase Single Crystal (101) Surfaces, Nanocrystalline Anatase Films, and ALD Titania Ante and Post Annealing', J. Phys. Chem. C, vol. 119, no. 18, pp. 9890–9898, May 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01264.
[144] G. Sherafatipour et al., 'Degradation pathways in standard and inverted DBP-C70 based organic solar cells', Sci Rep, vol. 9, no. 1, p. 4024, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-40541-6.
[145] P. Schulz et al., 'Tailoring Electron-Transfer Barriers for Zinc Oxide/C60 Fullerene Interfaces', Advanced Functional Materials, vol. 24, no. 46, pp. 7381–7389, 2014, doi: 10.1002/adfm.201401794.
[146] K. Schwanitz, U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, 'Synchrotron-Induced Photoelectron Spectroscopy of the Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO2/Electrolyte Interface: Band Gap States and Their Interaction with Dye and Solvent Molecules', J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 2, pp. 849–854, Jan. 2007, doi: 10.1021/jp064689r.
[147] Q. A. Akkerman, G. Rainò, M. V. Kovalenko, and L. Manna, 'Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals', Nature Materials, vol. 17, no. 5, pp. 394–405, mai 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0018-4.
[148] L. Protesescu et al., 'Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut', Nano Lett., vol. 15, no. 6, pp. 3692–3696, juin 2015, doi: 10.1021/nl5048779.
[149] M. Hao et al., 'Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal Cs1−xFAxPbI3 quantum dot solar cells with reduced phase segregation', Nature Energy, vol. 5, no. 1, pp. 79–88, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0535-7.
[150] J. Jeong et al., 'Pseudo-halide anion engineering for α-FAPbI3 perovskite solar cells', Nature, vol. 592, no. 7854, pp. 381–385, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03406-5.
[151] L. Protesescu et al., 'Dismantling the "Red Wall" of Colloidal Perovskites: Highly Luminescent Formamidinium and Formamidinium–Cesium Lead Iodide Nanocrystals', ACS Nano, vol. 11, no. 3, pp. 3119–3134, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b00116.
[152] C. K. Møller, 'Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides', Nature, vol. 182, no. 4647, p. 1436, Nov. 1958, doi: 10.1038/1821436a0.
[153] D. Weber, 'CH3NH3PbX3, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH3NH3PbX3, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure', Zeitschrift für Naturforschung B, vol. 33, no. 12, pp. 1443–1445, Dec. 1978, doi: 10.1515/znb-1978-1214.
[154] J. Mizusaki, K. Arai, and K. Fueki, 'Ionic conduction of the perovskite-type halides', Solid State Ionics, vol. 11, no. 3, pp. 203–211, Nov. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90025-5.
[155] 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, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
[156] H.-S. Kim et al., 'Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%', Sci Rep, vol. 2, no. 1, p. 591, Aug. 2012, doi: 10.1038/srep00591.
[157] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, 'Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites', Science, p. 1228604, Oct. 2012, doi: 10.1126/science.1228604.
[158] J. H. Heo et al., 'Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors', Nature Photon, vol. 7, no. 6, pp. 486–491, Jun. 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.80.
[159] X. Zhao and N.-G. Park, 'Stability Issues on Perovskite Solar Cells', Photonics, vol. 2, no. 4, Art. no. 4, Dec. 2015, doi: 10.3390/photonics2041139.
[160] A. Rogach, Ed., Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications. Wien: Springer-Verlag, 2008. doi: 10.1007/978-3-211-75237-1.
[161] J. Xue et al., 'Surface Ligand Management for Stable FAPbI3 Perovskite Quantum Dot Solar Cells', Joule, vol. 2, no. 9, pp. 1866–1878, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.07.018.

[162] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave, 'On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system', Chemical Science, vol. 7, no. 7, pp. 4548–4556, 2016, doi: 10.1039/C5SC04845A.
[163] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, 'An extended Tolerance Factor approach for organic–inorganic perovskites', Chemical Science, vol. 6, no. 6, pp. 3430–3433, 2015, doi: 10.1039/C5SC00961H.
[164] G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, 'Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog', Chemical Science, vol. 5, no. 12, pp. 4712–4715, 2014, doi: 10.1039/C4SC02211D.
[165] C. J. Bartel et al., 'New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides', Science Advances, vol. 5, no. 2, p. eaav0693, Feb. 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav0693.
[166] 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', Inorganic Chemistry, vol. 52, no. 15, pp. 9019–9038, Aug. 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
[167] A. Marronnier et al., 'Anharmonicity and Disorder in the Black Phases of Cesium Lead Iodide Used for Stable Inorganic Perovskite Solar Cells', ACS Nano, vol. 12, no. 4, pp. 3477–3486, avril 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b00267.
[168] S. Masi, A. F. Gualdrón-Reyes, and I. Mora-Seró, 'Stabilization of Black Perovskite Phase in FAPbI3 and CsPbI3', ACS Energy Lett., vol. 5, no. 6, pp. 1974–1985, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c00801.
[169] X. Ding et al., 'Enhancing the Phase Stability of Inorganic α-$CsPbI_3$ by the Bication-Conjugated Organic Molecule for Efficient Perovskite Solar Cells', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, no. 41, pp. 37720–37725, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b12579.
[170] N.-G. Park, 'Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology', Materials Today, vol. 18, no. 2, pp. 65–72, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
[171] Q. Han et al., 'Single Crystal Formamidinium Lead Iodide (FAPbI3): Insight into the Structural, Optical, and Electrical Properties', Advanced Materials, vol. 28, no. 11, pp. 2253–2258, Mar. 2016, doi: 10.1002/adma.201505002.
[172] G. D. Tainter et al., 'Long-Range Charge Extraction in Back-Contact Perovskite Architectures via Suppressed Recombination', Joule, vol. 3, no. 5, pp. 1301–1313, May 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.03.010.
[173] J. Kang and L.-W. Wang, 'High Defect Tolerance in Lead Halide Perovskite $CsPbBr_3$', The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 8, no. 2, pp. 489–493, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.jpclett.6b02800.
[174] H. Huang, M. I. Bodnarchuk, S. V. Kershaw, M. V. Kovalenko, and A. L. Rogach, 'Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance', ACS Energy Lett., vol. 2, no. 9, pp. 2071–2083, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00547.
[175] X. Zhang, M. E. Turiansky, and C. G. Van de Walle, 'Correctly Assessing Defect Tolerance in Halide Perovskites', J. Phys. Chem. C, vol. 124, no. 11, pp. 6022–6027, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01324.
[176] L. Polavarapu, B. Nickel, J. Feldmann, and A. S. Urban, 'Advances in Quantum-Confined Perovskite Nanocrystals for Optoelectronics', Advanced Energy Materials, vol. 7, no. 16, p. 1700267, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700267.
[177] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, and L. Manna, 'Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties', Chem. Rev., vol. 119, no. 5, pp. 3296–3348, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00644.
[178] W. Zhang et al., 'Ultrasmooth organic–inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells', Nat Commun, vol. 6, no. 1, p. 6142, Jan. 2015, doi: 10.1038/ncomms7142.

[179] J. Jean et al., ‘Synthesis cost dictates the commercial viability of lead sulfide and perovskite quantum dot photovoltaics’, Energy Environ. Sci., vol. 11, no. 9, pp. 2295–2305, Sep. 2018, doi: 10.1039/C8EE01348A.
[180] A. A. M. Brown et al., ‘Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Room Temperature Syntheses toward Commercial Viability’, Advanced Energy Materials, vol. n/a, no. n/a, p. 2001349, doi: 10.1002/aenm.202001349.
[181] J. Yuan et al., ‘Spray Coating Technologies: Spray-Coated Colloidal Perovskite Quantum Dot Films for Highly Efficient Solar Cells (Adv. Funct. Mater. 49/2019)’, Advanced Functional Materials, vol. 29, no. 49, p. 1970337, 2019, doi: 10.1002/adfm.201970337.
[182] V. I. Klimov, Ed., Nanocrystal quantum dots, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
[183] O. E. Semonin, J. M. Luther, and M. C. Beard, ‘Quantum dots for next-generation photovoltaics’, Materials Today, vol. 15, no. 11, pp. 508–515, Nov. 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(12)70220-1.
[184] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, ‘Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals’, J. Phys. Chem., vol. 100, no. 2, pp. 468–471, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp9530562.
[185] C. Liu et al., ‘Metal Halide Perovskite Nanocrystal Solar Cells: Progress and Challenges’, Small Methods, vol. 4, no. 10, p. 2000419, 2020, doi: https://doi.org/10.1002/smtd.202000419.
[186] H. Zhu et al., ‘Screening in crystalline liquids protects energetic carriers in hybrid perovskites’, Science, vol. 353, no. 6306, pp. 1409–1413, Sep. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9570.
[187] H.-H. Fang, S. Adjokatse, S. Shao, J. Even, and M. A. Loi, ‘Long-lived hot-carrier light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites’, Nat Commun, vol. 9, no. 1, p. 243, Jan. 2018, doi: 10.1038/s41467-017-02684-w.
[188] G. Rainò, M. A. Becker, M. I. Bodnarchuk, R. F. Mahrt, M. V. Kovalenko, and T. Stöferle, ‘Superfluorescence from lead halide perovskite quantum dot superlattices’, Nature, vol. 563, no. 7733, pp. 671–675, Nov. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0683-0.
[189] L. Protesescu et al., ‘Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence’, J. Am. Chem. Soc., vol. 138, no. 43, pp. 14202–14205, Nov. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b08900.
[190] L. Song et al., ‘Improved performance of CsPbBr3 perovskite light-emitting devices by both boundary and interface defects passivation’, Nanoscale, vol. 10, no. 38, pp. 18315–18322, Oct. 2018, doi: 10.1039/C8NR06311G.
[191] J. Pan et al., ‘Highly Efficient Perovskite-Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Surface Engineering’, Advanced Materials, vol. 28, no. 39, pp. 8718–8725, 2016, doi: 10.1002/adma.201600784.
[192] Z. Chen et al., ‘Low-voltage all-inorganic perovskite quantum dot transistor memory’, Appl. Phys. Lett., vol. 112, no. 21, p. 212101, May 2018, doi: 10.1063/1.5028474.
[193] J. Hu et al., ‘Cubic-cubic perovskite quantum dots/PbS mixed dimensional materials for highly efficient CO2 reduction’, Journal of Power Sources, vol. 481, p. 228838, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228838.
[194] X. Li, C. Meng, B. Huang, D. Yang, X. Xu, and H. Zeng, ‘All-Perovskite Integrated X-Ray Detector with Ultrahigh Sensitivity’, Advanced Optical Materials, vol. 8, no. 12, p. 2000273, 2020, doi: 10.1002/adom.202000273.
[195] J. A. Dias, S. H. Santagneli, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, ‘Perovskite Quantum Dot Solar Cells: An Overview of the Current Advances and Future Perspectives’, Solar RRL, vol. n/a, no. n/a, p. 2100205, doi: 10.1002/solr.202100205.
[196] P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, ‘Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces?’, Chem. Rev., vol. 119, no. 5, pp. 3349–3417, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00558.
[197] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, and M. D. McGehee, ‘Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics’, Chem. Rev., vol. 119, no. 5, pp. 3418–3451, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.

[198] D. Yang, X. Li, and H. Zeng, ‘Surface Chemistry of All Inorganic Halide Perovskite Nanocrystals: Passivation Mechanism and Stability’, Advanced Materials Interfaces, vol. 5, no. 8, p. 1701662, avril 2018, doi: 10.1002/admi.201701662.
[199] S. R. Smock, Y. Chen, A. J. Rossini, and R. L. Brutchey, ‘The Surface Chemistry and Structure of Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals’, Acc. Chem. Res., vol. 54, no. 3, pp. 707–718, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.accounts.0c00741.
[200] J. De Roo et al., ‘Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals’, ACS Nano, vol. 10, no. 2, pp. 2071–2081, février 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b06295.
[201] L. M. Wheeler et al., ‘Targeted Ligand-Exchange Chemistry on Cesium Lead Halide Perovskite Quantum Dots for High-Efficiency Photovoltaics’, Journal of the American Chemical Society, vol. 140, no. 33, pp. 10504–10513, Aug. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04984.
[202] C. Ding et al., ‘Photoexcited hot and cold electron and hole dynamics at FAPbI3 perovskite quantum dots/metal oxide heterojunctions used for stable perovskite quantum dot solar cells’, Nano Energy, vol. 67, p. 104267, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104267.
[203] F. Liu et al., ‘Ultrafast Electron Injection from Photoexcited Perovskite CsPbI3 QDs into TiO2 Nanoparticles with Injection Efficiency near 99%’, J. Phys. Chem. Lett., vol. 9, no. 2, pp. 294–297, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.7b03062.
[204] Q. Wei, W. Zi, Z. Yang, and D. Yang, ‘Photoelectric performance and stability comparison of MAPbI3 and FAPbI3 perovskite solar cells’, Solar Energy, vol. 174, pp. 933–939, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.09.057.
[205] K. Galkowski et al., ‘Determination of the exciton binding energy and effective masses for methylammonium and formamidinium lead tri-halide perovskite semiconductors’, Energy Environ. Sci., vol. 9, no. 3, pp. 962–970, Mar. 2016, doi: 10.1039/C5EE03435C.
[206] E. LHUILLIER and B. DUBERTRET, Nanocristaux colloïdaux pour l’optoélectronique. 2016. Accessed: Jun. 27, 2018. [Online]. Available: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/nanotechnologies-pour-l-electronique-l-optique-et-la-photonique-42198210/nanocristaux-colloidaux-pour-l-optoelectronique-nm2033/
[207] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, and D. V. Talapin, ‘Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S2–, HS–, Se2–, HSe–, Te2–, HTe–, TeS32–, OH–, and NH2– as Surface Ligands’, J. Am. Chem. Soc., vol. 133, no. 27, pp. 10612–10620, juillet 2011, doi: 10.1021/ja2029415.
[208] W. J. Mir et al., ‘Strategy to overcome recombination limited photocurrent generation in CsPbX3 nanocrystal arrays’, Appl. Phys. Lett., vol. 112, no. 11, p. 113503, Mar. 2018, doi: 10.1063/1.5009432.
[209] R. An et al., ‘Photostability and Photodegradation Processes in Colloidal CsPbI3 Perovskite Quantum Dots’, ACS Appl. Mater. Interfaces, Oct. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b14480.
[210] R. C. Shallcross, Y. Zheng, S. S. Saavedra, and N. R. Armstrong, ‘Determining Band-Edge Energies and Morphology-Dependent Stability of Formamidinium Lead Perovskite Films Using Spectroelectrochemistry and Photoelectron Spectroscopy’, J. Am. Chem. Soc., vol. 139, no. 13, pp. 4866–4878, Apr. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b00516.
[211] Y. M. Lee et al., ‘Comprehensive Understanding and Controlling the Defect Structures: An Effective Approach for Organic-Inorganic Hybrid Perovskite-Based Solar-Cell Application’, Front. Energy Res., vol. 0, 2018, doi: 10.3389/fenrg.2018.00128.
[212] B. Philippe et al., ‘Valence Level Character in a Mixed Perovskite Material and Determination of the Valence Band Maximum from Photoelectron Spectroscopy: Variation with Photon Energy’, J. Phys. Chem. C, vol. 121, no. 48, pp. 26655–26666, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08948.
[213] D. Amelot et al., ‘Revealing the Band Structure of FAPI Quantum Dot Film and Its Interfaces with Electron and Hole Transport Layer Using Time Resolved Photoemission’, J. Phys. Chem. C, vol. 124, no. 6, pp. 3873–3880, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b10946.

[214] T. Sloboda et al., ‘A method for studying pico to microsecond time-resolved core-level spectroscopy used to investigate electron dynamics in quantum dots’, Sci Rep, vol. 10, no. 1, p. 22438, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-79792-z.
[215] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, and E. Garfunkel, ‘Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110)’, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 73, no. 1, pp. 1–11, May 1995, doi: 10.1016/0368-2048(94)02258-5.
[216] C. Maheu, L. Cardenas, E. Puzenat, P. Afanasiev, and C. Geantet, ‘UPS and UV spectroscopies combined to position the energy levels of TiO_2 anatase and rutile nanopowders’, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 20, no. 40, pp. 25629–25637, 2018, doi: 10.1039/C8CP04614J.
[217] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, ‘Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic–Inorganic Halide Perovskite Solar Cells’, Advanced Materials Interfaces, vol. 5, no. 1, p. 1700623, 2018, doi: 10.1002/admi.201700623.
[218] B. Wang et al., ‘The charge carrier dynamics, efficiency and stability of two-dimensional material-based perovskite solar cells’, Chem. Soc. Rev., vol. 48, no. 18, pp. 4854–4891, Sep. 2019, doi: 10.1039/C9CS00254E.