Etude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en SnO2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite

Félix Gayot

▶ **To cite this version:**

Félix Gayot. Etude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en SnO2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI089 . tel-04048662

HAL Id: tel-04048662

https://theses.hal.science/tel-04048662

Submitted on 28 Mar 2023

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Etude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en SnO2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite

Study of the influence of an SnO2 electron selective layer integration by ALD in perovskite-based solar cells

Présentée par :

Félix GAYOT

Direction de thèse :

Stéphane CROS INGENIEUR HDR, Université Grenoble Alpes	Directeur de thèse
Matthieu MANCEAU CEA	Co-encadrant de thèse
Elise BRUHAT	Co-encadrante de thèse
Eric DE VITO Directeur de Recherche CEA, CEA	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Jean-Paul KLEIDER
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud
Bernard RATIER
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Limoges

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2022**, devant le jury composé de :

Jean-Paul KLEIDER DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud	Rapporteur
Bernard RATIER PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Limoges	Rapporteur
Nathanaëlle SCHNEIDER CHARGE DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud	Examinatrice
Daniel BELLET PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP	Président
Stéphane CROS INGENIEUR HDR, CEA centre de Grenoble	Directeur de thèse

Résumé

Les cellules photovoltaïques (PV) à base de pérovskite (Pvk) et les cellules PV tandem Pvk/silicium cristallin (c-Si) sont des technologies émergentes qui ont vu en quelques années leur rendement de conversion atteindre 25,7 % et 31,3 % respectivement [1,2]. Cependant ces technologies PV montrent encore un écart important entre la taille des cellules de haut rendement, qui ne dépasse pas l'ordre du cm^2, et celle des cellules pouvant avoir une application commerciale. Or la possibilité de fabriquer des cellules Pvk et tandem Pvk/c-Si de haut rendement de grande surface est cruciale pour leur développement à l'échelle industrielle. Cela requiert l'adaptation des procédés mis en œuvre pour le dépôt de chaque couche de matériau constitutive des cellules. En particulier le dépôt de la couche sélective d'électrons est majoritairement effectué par spin-coating, une méthode non-adaptée pour déposer une couche mince de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sur une grande surface possiblement texturée. La croissance de couche mince par *Atomic Layer Deposition* (ALD) se révèle quant à elle très intéressante face à cette problématique, notamment dans le cas des cellules tandem, où la sous-cellule à base de c-Si présente idéalement une texturation de surface de l'ordre du µm.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse expérimentale concernent l'étude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en dioxyde d'étain (SnO_2) dans les cellules PV à base de Pvk sur le comportement de ces dernières.

Dans un premier axe, les propriétés de couches minces de SnO_2 déposées par ALD sont évaluées et comparées à celles de couches de SnO_2 de référence déposées par spin-coating. Des différences de propriétés électriques et optiques notamment ont pu être identifiées. La formation d'un film de Pvk sur une couche de SnO_2 déposée par ALD est à son tour analysée et comparée à celle d'un film de référence sans souligner de différences majeures.

Au regard des résultats de comparaison des propriétés mis en avant entre ces différents types de couches de SnO_2 et de Pvk, un second axe se consacre à l'étude des performances de couches sélectives d'électrons en SnO_2 déposées par ALD en examinant le comportement de cellules PV à base de Pvk. De profondes limitations des performances des cellules employant une couche sélective d'électrons en SnO_2 déposée par ALD sont relevées. L'analyse de ces limitations pointe l'interface SnO_2/Pvk comme étant probablement leur région d'origine majeure.

Un troisième axe de travail tente d'étudier plus précisément cette interface au moyen de caractérisations chimiques et physiques. En particulier, une différence du travail de sortie et d'énergie d'ionisation entre les deux types de SnO_2 ainsi qu'une différence de surface effective de contact à l'interface SnO_2/Pvk entre le cas de référence et celui du SnO_2 déposé par ALD sont identifiées, permettant d'établir des hypothèses sur les causes des limitations en dispositif.

Enfin, un dernier axe étudie l'impact d'une modification du procédé ALD sur les propriétés des couches de SnO_2 et le comportement de cellules PV à base de Pvk. Il est

ainsi vu que des recuits et le changement de la température de croissance ALD entraînent des transformations des propriétés des couches de SnO_2 qui ne se traduisent pas toutes en une modification du comportement des cellules PV.

Les différents travaux réalisés et les résultats qui en découlent permettent d'améliorer la compréhension des mécanismes limitant l'efficacité des couches sélectives d'électrons dans les cellules PV à base de Pvk. Ceci permet ainsi d'imaginer de nouvelles pistes pour intégrer par ALD une couche sélective d'électrons en SnO_2 avec succès dans ce type de cellules, ce qui participera au développement de cellules Pvk et tandem Pvk/c-Si à l'échelle industrielle.

Références :

[1] Green M et al. Solar cell efficiency tables, Prog. in Phot. Res. Appl. 2022 ; 30(7)
[2] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

Abstract

Perovskite (Pvk) solar cells and Pvk/crystalline silicon (c-Si) tandem solar cells are emerging photovoltaics (PV) technologies. In the last decade, their power conversion efficiency have reached 25.7 % and 31.3 % respectively [1,2]. However, these PV technologies still show a large difference of in terms of size between high efficiency cells, which have an area equal or smaller than the order of the cm^2, and industry-viable cells. Hence, the ability to fabricate large area Pvk and Pvk/c-Si tandem cells showing high efficiency is crucial for industrial development of such technologies. This goal requires the adaptation of deposition processes for every constitutive material layer in these solar cells. Particularly, the electron selective layer deposition is mostly performed by spin-coating, which is a non-adapted process for tens of nanometers-thick films on top of large area and possibly textured substrates. *Atomic Layer Deposition (ALD)*, in contrast, appears to be very attractive for such thin film growth, especially in the tandem cells case, for which the c-Si bottom cell surface is usually textured.

The work realized during this experimental thesis focuses on the study of the influence of integrating an ALD-grown tin dioxide (SnO_2) electron selective layer in Pvk-based solar cells.

First, ALD-grown SnO_2 thin films properties are investigated and compared to the properties of reference spin-coated SnO_2 layers. Some differences, notably in their optical and electrical properties, have been identified. Then, the formation of a Pvk film on top of an ALD-grown SnO_2 layer is also evaluated and compared to the one of a reference Pvk film, without arising significant differences.

With the knowledge of the previous comparisons in mind, a second part of this work is dedicated to studying the performance of an ALD-grown SnO_2 thin film as an electron selective layer by analysing Pvk-based solar cells behaviour. Strong limitations are highlighted, which points out the SnO_2/Pvk interface as the probable main limiting region.

In a third part, the SnO_2/Pvk interface is more precisely investigated thanks to chemical and energetics characterisation techniques. Notably, a workfunction difference and an ionization energy difference are observed between the ALD-grown SnO_2 and the spin-coated SnO_2 as well as a difference in the net effective contact area at the SnO_2/Pvk interface depending on the SnO_2 nature. These results make possible to draw several hypotheses concerning the causes of performance limitations in devices.

Finally, the influence of the ALD process modification over SnO_2 thin films properties and Pvk-based solar cells behaviour is examined. This study shows that diverse SnO_2 thin films annealing as well as a change in ALD growth temperature can affect SnO_2 thin films properties while only mildly modifying solar cells behaviour.

The performed studies and their respective results improve the overall understanding of the mechanisms that hinder ALD-grown SnO_2 electron selective layers efficiency in Pvk-based solar cells. The different conclusions drawn from this work pave the way to-

ward a successfull integration of an ALD-grown SnO_2 electron selective layer in such solar cells, which will participate in the development of industrially viable Pvk and Pvk/c-Si tandem solar cells.

References :

[1] Green M et al. Solar cell efficiency tables, Progress in Photovoltaics Res. Appl. 2022 ; 30(7)

[2] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

Remerciements

Avec la version finale de ce mémoire de thèse vient le moment pour moi de remercier toutes celles et tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à rendre possible l'accomplissement de ce projet de thèse. Bien que cette partie relève aussi de la tradition, je tiens à exprimer avant tout que ces remerciements me tiennent à cœur.

En tout premier lieu, je tiens à remercier messieurs Jean-Paul Kleider et Bernard Ratier, rapporteurs de ces travaux, pour leur évaluation critique de mon mémoire. Vos retours et remarques sur mon travail m'ont permis de pousser encore plus loin la réflexion scientifique sur mon sujet.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse, Stéphane Cros, pour avoir retenu ma candidature il y a plus de 3 ans, et m'avoir ainsi permit de réaliser cette thèse à l'INES. Je remercie également Solenn Berson ancienne responsable du LMPO, Malek Benmansour, actuel responsable du LCT, et plus généralement le CEA Liten pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis de mener cette thèse de doctorat au sein du Département des Technologies Solaires, à l'INES. Plus généralement encore, je remercie toutes les personnes au CEA-INES qui rendent possible les activités de recherche dans le domaine du photovoltaïque sur le site. En outre, je remercie aussi plus spécifiquement Solenn Berson pour m'avoir accordé toute son écoute et su agir en conséquence lorsque j'en ressentis le besoin.

Bien que je sais déjà en les écrivant que ces lignes ne rendront guère compte de la gratitude que j'éprouve à leur égard, je remercie chaleureusement mes encadrants de thèse : Matthieu Manceau, Élise Bruhat et Éric De Vito. Éric, merci pour m'avoir formé sur le VersaProbe II, pour m'avoir aidé sur les manips XPS, HAXPES et ToF-SIMS, et pour avoir pris le temps d'écouter toutes mes interrogations concernant les résultats de caracs sur ces différents intsruments. Merci également pour la relecture du manuscrit (et des différents drafts de publis ou articles de conférence !).

Matthieu, merci mille et une fois pour toute ton aide durant ces trois ans, que ce soit en manips (de caracs ou de fabrication de dispositifs) ou pour les innombrables questions que je t'ai posées ! Ton avis (très pertinent, si tu veux le mien) m'a toujours été d'une grande aide lors de mes réflexions. D'ailleurs, même si ces paragraphes sont chapeautés par le titre *Remerciements*, je tiens néanmoins, à te faire savoir mon admiration envers tout ce que tu sais (quel puits de science !), ton esprit d'analyse particulièrement affuté et à la quantité de travail que tu peux effectuer (avec comme point d'orgue la relecture finale en détail et avec maintes remarques et propositions intéressantes alors que tu été complètement infecté par la COVID19). Enfin, merci pour avoir su me rassurer lorsque le doute jetait parfois (ou souvent ?) son ombre sur moi.

Elise, merci du fond du cœur à toi aussi. J'espère ne pas avoir été trop problématique pour ta « première expérience d'encadrement de thèsard » ! Pour ma part, je tiens à te remercier pour tous tes conseils, tes remarques et autres retours critiques que tu as pu me faire sur l'ensemble de mes travaux et pour toutes les réponses aux tout autant

innombrables questions que je t'ai posées ces trois dernières années. Merci pour ton aide précieuse donc et notamment sur la relecture de ce mémoire. Mais aussi, merci infiniment du soutien que tu m'as apporté tout au long de la réalisation de ma thèse. Toi aussi tu as su me rassurer quand il le fallait (sauf dans le cas particulier des 15 derniers jours avant le rendu du manuscrit, mais bien tenté quand même !).

Je remercie ensuite Tony Julien, du CEA Leti, pour m'avoir accompagné sur la prise en main puis l'utilisation du bâti d'ALD avec lequel j'ai pu déposer toutes mes couches de SnO_2. Merci aussi à toi pour ta gentillesse, tes conseils et toutes nos discussions aux pauses déj' et à la machine à café ! Et surtout, merci de m'avoir démontré par l'expérience, qu'au CEA Grenoble, c'est au resto H2 qu'on mange le mieux. A propos d'ALD, mais aussi à propos du prénom « Tony », je remercie également Tony Maindron, du CEA Liten, de m'avoir donné accès par son intermédiaire à l'utilisation du bâti d'ALD du BHT.

Pour continuer avec les remerciements envers les forces vives du CEA Grenoble, je remercie Denis Mariolle pour avoir réalisé les caractérisations AFM et KPFM sur mes échantillons et m'avoir accompagné sur l'interprétation des données. Merci aussi pour m'alimenter en publis en masse. Tu es plus assidu et plus pertinent que n'importe quelle alerte Scopus, Denis !

Juste à côté du CEA Grenoble, j'ai pu effectuer des mesures de C(V) au laboratoire IMEP-LaHC grâce à Frédérique Ducroquet. Même si ces mesures ne se sont pas révélées concluantes (les ions mobiles dans mes dispositifs sont clairement insupportables, j'en conviens), je te dis un grand merci Frédérique, pour tout le temps que tu m'as consacré et l'intérêt que tu as montré envers mes cellules à base de pérovskite.

En continuant sur la caractérisation, je remercie très chaleureusement Muriel Bouttemy et Mathieu Frégnaux, chercheurs à l'institut Lavoisier de Versailles, pour avoir réalisé des caractérisations par UPS sur mes couches de SnO_2 et de pérovskite. Je ne vous l'ai jamais dit je crois, mais mon souhait de faire ces caracs remontait à si loin dans le temps que lorsque vous avez accepté de faire connaissance puis accepté de travailler avec moi sur ce sujet, vous m'êtes apparu comme des sauveurs. Je souhaite également remercier Philip Schulz, directeur de recherche à l'IPVF, pour le temps qu'il m'a consacré à discuter du traitement de données par UPS sur des objets qui n'aiment pas être caractérisé facilement tels que des couches de pérovskite.

Enfin je remercie Cynthia Farha pour sa grande aide sur la prise en main de l'équipement de spectrométrie d'impédance du LEPMI. Merci aussi à Nikoletta Kiranaki pour son aide au traitement de ce genre de données.

Je remercie ensuite toute l'équipe du LCT anciennement LMPO. Merci à tous pour votre bonne humeur, nos discussions au RIE, l'entraide en salle blanche, etc. Je sais qu'on s'est parfois fait la guerre pour la réservation des créneaux tournettes, mais de mon côté, c'est sans rancune ! Merci plus particulièrement à Carine Roux pour avoir effectué tout mon *accueil salle blanche*, et m'avoir formé aux dépôts de pérovskite et à la fabrication des cellules à base de pérovskite. Ainsi qu'à utiliser des ciseaux en boîte-à-gants avec sous et sur-gants, même si j'ai été en cette matière un élève difficile. Merci aussi à Séverine Bailly pour m'avoir formé sur le MEB ! Merci à Nathalie Nguyen pour avoir réalisé les cellules tandem Pvk/c-Si avec mes couches de SnO_2. Merci à Caroline Bal pour son soutien au début de ma thèse et toutes nos rigolades lorsqu'on était encore dans le même bureau. Une fois que tu es partie t'exiler à l'étage, j'avoue que

la vie a été plus triste. Merci à Amza Ouedraogo et Adrien Rivalland pour toutes nos discussions sur la photoluminescence. Merci encore Adrien Rivalland pour nos autres discussions DRX (Claire Audoin est aussi destinataire de ces remerciements). Merci à Marina Richet, pour toutes nos discussions tout court, et tous ces petits conseils et ces coups de main en salle blanche. Très appréciés ! Merci à Mathis Majorel, Mathilde Fievez et Thibault Lemercier, ex-thésards et ex-thésarde du labo, qui m'ont bien aidé et m'ont servi d'exemples lorsque je n'étais qu'un petit thésard débutant. Mon admiration envers vous est toujours la même. Mathis, tu devrais re-goûter la tartiflette de thibault. Cela te ferait très certainement reconsidérer l'ordre dans lequel tu classes ce met délicat par rapport à la croziflette. Merci aussi à Christine Mir pour son aide toujours précieuse et sa réactivité sur tous les sujets administratif.

Je remercie également toutes les personnes extérieures au cercle très uppé du LCT qui ont eux aussi participé à faire de cette thèse l'expérience qu'elle a été. Merci Anthony Valla pour m'avoir formé à l'utilisation de l'effet Hall et de l'ellipsomètre et aux différentes discussions qu'on a eu à leur sujet. Merci à Delfina Muñoz pour son aide à la compréhension des données ellipso, sa gentillesse en général et puis tous ses conseils. Merci à Pia Vasquez pour sa bonne humeur et son intérêt lors de nos différentes discussions scientifiques. Et lors de nos autres discussions d'ailleurs. Merci à Tristan Gageot pour toujours être venu vérifier si je suis ok pour aller déjeuner (et parfois même de m'avoir attendu quand je lui ai dit « j'arrive » 10 minutes plus tôt – Adrien précédemment cité ne m'attendais pas, lui). Merci à Corentin Lucas pour tous ces bons moments que je ne compte plus, et toutes ces règles de jeu de société qu'il a pris le temps de m'expliquer. Merci à Carla Costa, pour les bons moments, les discussions en salle blance mais aussi juste pour me parler avec un si bel accent (le plus beau du monde). Franck Dhainaut, merci d'essayer, mais l'accent Marseillais... écoute, c'est pas pareil. Mais merci à toi aussi ainsi qu'à Baptiste Portaluppi, Bill ou Vincent Boquet, Sénami Zogbo, Baptiste Marteau et Charles Seron pour tous les bons moments partagés, ces rigolades, ces karaokés, ces tours du lacs etc. Vous tous, vous avez réellement fait de ces trois ans passés à l'INES une super expérience pour moi ! Merci ! Merci encore à Sénami, Baptiste et Charles pour m'avoir soutenu jusqu'au dernier combat, alors même que je n'ai pas fait le poids (ça m'a beaucoup touché : Á l'œil et aux côtes flottantes). Merci à Raphaël Cabal de m'avoir pardonné.

Pour finir, je souhaite aussi remercier mes parents, mes frères et ma sœur, pour leur indéfectible soutien. Enfin, merci à toi Laura pour m'avoir soutenu, que dis-je, supporté même, durant ces longs mois de rédaction, et pour tout ce que tu m'apportes en tout temps.

Table des figures

1. Répartition de la consommation totale d'énergie primaire de l'année 2019 1
2. Évolution de la consommation d'énergie primaire depuis le début du XX^{e} siècle 2

1.1. Diverses catégories de cellules photovoltaïques 8
1.2. Schéma décrivant le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 9
1.3. Courbes de la densité de courant et de la densité de puissance d'une cellule photovoltaïque en fonction de la tension 10
1.4. Limite de Shocley-Queisser du rendement de conversion maximum d'une cellule photovoltaïque en fonction de l'énergie de gap 12
1.5. Courant collecté et pertes limitant le rendement maximum d'une cellule photovoltaïque en fonction de l'énergie de gap 13
1.6. Schéma d'un circuit équivalent à deux diode d'une cellule photovoltaïque SJ 15
1.7. Schéma de la structure cristalline d'un matériau Pvk de composition ABX_3 17
1.8. Évolution temporelle du rendement de conversion des cellules SJ Pvk et des cellules tandem Pvk/c-Si 21
1.9. Différentes architectures de cellules photovoltaïques SJ Pvk 22
1.10. Schéma descriptif de la réduction des pertes par thermalisation 23
1.11. Schémas de différentes structures de cellule tandem 26
1.12. Structure chimique du TDMASn. 31

2.1. Schéma d'un substrat de verre/ITO après évaporation des plots métalliques 39
2.2. Schéma de principe du dépôt par spin-coating 40
2.3. Schéma résumant les étapes de fabrication d'un film de Pvk. 41
2.4. Illustration des zones de gravure après dépôt de PTAA pour la fabrication de cellules SJ Pvk 42
2.5. Schéma et photographie d'un échantillon à deux cellules SJ Pvk 42
2.6. Empilement des couches fonctionnelles du sous-système SHJ 44
2.7. Schéma d'une cellule tandem NIP de référence 45
2.8. Schéma de principe d'un cycle ALD 47
2.9. Schéma des empilements verre/ITO/C_{60} et de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/ C_{60} . 49
2.10. Schéma des empilements verre/ITO/{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}} et de verre/ITO/ {SnO_2^{ALD}/ SnO_2^{NP}} 50
2.11. principe de fonctionnement d'une mesure par spectrophotométrie 51
2.12. Schéma du principe de fonctionnement d'une mesure par ellipsométrie . . 53
2.13. Schéma de principe d'une mesure de tension par la technique des 4 pointes 55
2.14. Schéma de principe de l'effet Hall 56

2.15. Étalement d'une goutte de liquide de tension superficielle γ_L sur une surface d'énergie de surface γ_S 57
2.16. Schéma de principe d'une mesure par spectroscopie photo-électronique . . 59
2.17. Tracé en échelle semi-logarithmique d'un spectre UPS d'une surface d'Au centré sur l'amorce du signal de la bande de valence , réplicas du signal pour les lignes satellites He $I\,\beta$ et He $I\,\gamma$ et signal corrigé. 61
2.18. Schéma représentant la diffraction d'un faisceau de rayons X par un réseau cristallin. 63
2.19. Schéma de principe d'imagerie par AFM. 64
2.20. Schéma de principe de l'imagerie de travail de sortie par KPFM. 65
2.21. Principe de la mesure de travail de sortie par sonde de Kelvin 66
2.22. Circuit électronique équivalent utilisé pour la modélisation de la réponse fréquentielle des cellules SJ Pvk. 68

3.1. Spectres HAXPES de survol pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD et par voie liquide 70
3.2. Spectre HAXPES d'une couche mince d'oxyde d'étain déposée par ALD centré sur les énergies de liaison de l'orbitale N 1s et C 1s 71
3.3. Spectre HAXPES et courbe d'interpolation de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD et de SnO_2^{NP} 72
3.4. Spectre HAXPES et courbes d'interpolation de l'orbitale O 1s pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD et de SnO_2^{NP} 73
3.5. morphologie attendue d'une couche de SnO_2^{NP} et d'une couche de SnO_2^{ALD} sur un substrat plan 75
3.6. Clichés MEB en vue de dessus d'échantillons de c-Si/SnO_2^{NP} et c-Si/SnO_2^{ALD} sur substrat texturé 75
3.7. Clichés MEB en vue de coupe d'un échantillon de c-Si/SnO_2^{ALD} sur substrat texturé 76
3.8. Clichés MEB en vue de dessus d'un échantillon de verre/ITO/SnO_2^{NP} (a.) et de verre/ITO/SnO_2^{ALD} (b.) 77
3.9. Clichés AFM d'une couche de SnO_2^{NP} et de SnO_2^{ALD} déposées sur substrat de c-Si polis 78
3.10. [Clichés AFM d'une couche de SnO_2^{NP} et de SnO_2^{ALD} déposées sur verre/ITO 79
3.11. Schéma du recouvrement des aspérités de l'ITO par la couche de SnO_2^{NP} ou de SnO_2^{ALD} 79
3.12. Spectres de transmission optique d'empilements de quartz/SnO_2^{ALD} et quartz/SnO_2^{NP} 80
3.13. indices optiques n et k d'empilements de c-Si/SnO_2^{ALD} et de c-Si/SnO_2^{NP} . 82
3.14. Représentation de Tauc de l'absorption du SnO_2^{ALD} et du SnO_2^{NP} issues de mesures ellipsométriques 84
3.15. SnO_2^{ALD} et du SnO_2^{NP} issues de mesures de spectrophotométrie 85
3.16. Différentes méthodes d'extraction du gap optique du SnO_2^{ALD} 85
3.17. Résistivité mesurées sur des couches de 30 nm de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} . 87
3.18. Mobilité électronique et concentration d'électrons libres des couches de SnO_2^{ALD} 88

3.19. Enveloppes d'étalement en surface d'empilements de de verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD} 90
3.20. Spectre du coefficient d'absorption d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk 92
3.21. Représentation de Tauc de l'absorption d'empilements verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk 93
3.22. Clichés MEB à deux grossissements différents réalisés en surface d'échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de verre/SnO_2^{ALD}/Pvk 94
3.23. Dispersion de la taille de grains mesurée pour des films de Pvk issus de lots différents 95
3.24. Aire moyenne et proportion de l'aire des trous en surface de film de Pvk . 96
3.25. Aire moyenne et proportion de l'aire des domaines de PbI_2 en surface de film de Pvk 96
3.26. Diffractogrammes acquis par DRX sur cellules Pvk complètes 97
3.27. Spectres de survol XPS obtenus sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk 99
3.28. Interpolation des spctres XPS des orbitales Pb 4f et I $3d_{5/2}$ pour films de Pvk sur verre/ITO/SnO_2^{NP} ou verre/ITO/SnO_2^{ALD} 100

4.1. Structure de la cellule tandem Pvk/c-Si d'architecture NIP 104
4.2. Caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL en SnO_2^{NP} 105
4.3. Caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP} 106
4.4. Caractéristiques J(V) dans le noir d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP} . . 108
4.5. Représentation de Nyquist des spectres d'impédance d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{NP} 110
4.6. Caractéristiques J(V) sous illumination de cellules SJ pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} de différentes épaisseurs 112
4.7. Schéma de principe de recombinaison par effet tunnel au niveau d'une jonction *Schottky* 113
4.8. Empilements verre/ITO/{SnO_2^{NP}/ SnO_2^{ALD}} et de verre/ITO/ {SnO_2^{ALD}/ SnO_2^{NP}} 114
4.9. Enveloppes d'étalements calculées pour un angle de 0° sur les surfaces d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}, verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/ {SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}}. Aucun traitement de surface n'a été réalisé avant les mesures d'angle de goutte. 115
4.10. Courbes J(V) sous illumination d'une cellule intégrant une bi-couche {SnO_2^{NP}/ SnO_2^{ALD}} et de cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} de 3 nm et de 30 nm 116
4.11. Courbes J(V) sous illumination de cellules employant une bi-ESL {SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}}, une couche de SnO_2^{ALD} 117

4.12. Courbes J(V) sous illumination de cellules employant une ESL bi-couche de SnO_2^{ALD}/C_{60}, ou une ESL de C_60 . . . 120
4.13. Courbe J(V) sous illumination d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL bi-couche SnO_2^{NP}/C_{60} . . . 121

5.1. Diagrammes d'énergies d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs pour différents cas hypothétiques de valeurs de travail de sortie et d'affinité électronique . . . 124
5.2. Spectres UPS obtenus en surface d'échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD} et c-Si/ITO/SnO_2^{NP} . . . 125
5.3. Spectres UPS obtenus en surface d'échantillons de c-Si/ITO/ SnO_2^{ALD}/ Pvk et c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk . . . 127
5.4. Diagrammes d'énergie du SnO_2^{NP} et de Pvk déposé sur SnO_2^{ALD} ou sur SnO_2^{NP} . . . 129
5.5. Différentes hypothèses de diagrammes d'énergie du SnO_2^{ALD} selon les diverses méthodes d'estimation de l'énergie de gap . . . 130
5.6. Diagrammes d'énergie de la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk et de la jonction SnO_2^{NP}/ Pvk . . . 131
5.7. Schéma d'un mécanisme de recombinaison non-radiative assistée par niveau piège d'interface au niveau d'une jonction SnO_2^{ALD}/Pvk . . . 131
5.8. mages MET en vue de coupe d'un empilement de c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk . . . 132
5.9. Profils de concentration atomique estimée par spectroscopie EDX sur c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk . . . 133
5.10. Profils ToF-SIMS en échelle semi-logarithmique d'intensité de fragments extraits d'empilements de verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk et de verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk . . . 135
5.11. Profils ToF-SIMS normés et en échelle linéaire d'intensité de fragments extraits d'empilements de verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk et de verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk . . . 136
5.12. Spectres HAXPES de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ et de l'orbitale O 1s obtenus sur échantillons de verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk après différents temps de gravure . . . 139
5.13. Spectres HAXPES de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ et de l'orbitale O 1s obtenus sur échantillons de verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk après 7 et 8 minutes de gravure . . . 140
5.14. Spectre XPS de l'orbitale Sn $3d_{5/2}$ pour un échantillon de verre/ITO/ SnO_2^{ALD} . . . 141
5.15. Spectres HAXPES de l'orbitale O 1s pour des empilements de verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk après 7 et 8 minutes d'abrasion 142

6.1. Indices optiques n et k calculées à partir de mesures d'ellipsométrie sur des empilements de c-Si/SnO_2^{NP} de référence et des empilements de c-Si/SnO_2^{ALD} recuits . . . 148
6.2. Évolution de l'indice de réfraction avec les recuits . . . 149

6.3. Coefficient d'absorption de couches de SnO_2^{ALD} ayant subi différents recuits thermiques . . . 150
6.4. Spectres d'absorption de couches de SnO_2^{NP} ayant subi différents recuits thermiques . . . 150
6.5. Évolution selon les recuits de la conductivité, de la concentration d'électrons libres et de la mobilité des électrons pour des films de SnO_2^{ALD} . . . 152
6.6. Évolution selon les recuits des enveloppes d'étalement de surfaces d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD} et de verre/ITO/SnO_2^{NP} . . . 153
6.7. Spectres des coefficients d'absorption de films de Pvk déposés sur couches de SnO_2 recuites . . . 154
6.8. Représentation de Tauc des coefficients d'absorption de films de Pvk déposés sur couches de SnO_2 recuites . . . 155
6.9. Diffractogrammes obtenus sur cellules complètes SJ Pvk intégrant des couches de SnO_2 recuites . . . 156
6.10. Spectres de transmission d'échantillons de verre/ITO selon divers recuits . 157
6.11. Évolution en fonction de recuits de la conductivité, de la concentration d'électrons libres et de la mobilité des électrons de couche d'ITO . . . 157
6.12. Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD} pour différents recuits . . . 158
6.13. Courbes J(V) sous obscurité de cellules SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD} pour différents recuits . . . 159
6.14. Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{NP} pour différents recuits . . . 161
6.15. Spectre de transmission d'échantillons de quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 163
6.16. Indices n et k issus de mesures d'ellipsométrie sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 164
6.17. Spectres du coefficient d'absorption issu des mesures d'éllipsométrie sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 165
6.18. Coefficient d'absorption issu des mesures de spectrophotométrie sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 166
6.19. Résistivité, mobilité et concentration d'électrons libres de couches de SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 167
6.20. Spectre d'absorption de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C 169
6.21. Représentation de Tauc du coefficient d'absorption de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 170
6.22. Diffractogrammes de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C . 171
6.23. Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 172

A.1. Spectres d'irradiance spectrale solaire AM0 et AM1.5G . . . 205
A.2. Schéma illustrant le trajet optique du rayonnement solaire à travers l'atmosphère en différentes latitudes. . . . 207
A.3. Schéma de la création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon 210
A.4. Schéma des différents mécanismes de recombinaison non-radiative . . . 214

D.1. Diffractogrammes de couches de 30 nm en SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} déposées sur substrats de verre/ITO 227

E.1. Diffractogrammes acquis sur plusieurs cellules SJ Pvk dont l'ESL est soit en SnO_2^{ALD} soit en SnO_2^{NP}. 231
E.2. Interpolation des pics correspondants aux plans (001) du PbI_2 et obtenus par DRX sur des cellules SJ Pvk dont l'ESL est en SnO_2^{ALD} ou en SnO_2^{NP}. 232

F.1. Images MET d'un empilement de c-Si/ITOSnO_2^{ALD}/Pvk 233
F.2. Images MET d'un empilement de c-Si/ITOSnO_2^{NP}/Pvk 234

Liste des tableaux

1.1. Différents emplois d'une couche de SnO_2^{ALD} dans les cellules SJ Pvk . . . 32
1.2. Différents emplois d'une couche de SnO_2^{ALD} dans les cellules tandem Pvk/c-Si . . . 33

2.1. Différents types de substrats employés au cours de la thèse . . . 36
2.2. Paramètres des dépôts par spin-coating des couches fonctionnelles ESL, film de photo-absorbeur et HSL pour la réalisation de cellule SJ Pvk de référence. . . . 41

3.1. Rapport de concentration des atomes O et Sn dans les films de SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD} . . . 74
3.2. Valeurs moyennes de transmission optique effective de divers empilements calculées pour les intervalles de longueurs d'onde [300 ; 800] nm et [750 ; 1100] nm. 81
3.3. positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics de DRX correspondants aux plans (001) du PbI_2, du $Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$ et aux plans (111) de l'ITO, pour un ensemble de cellules SJ Pvk . . . 98

4.1. Grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des cellules SJ Pvk employant une ESL en SnO_2^{NP} ou en SnO_2^{ALD} . . . 105
4.2. Résistance série R_S, résistance de transfert R_T et résistance au courant de recombinaison R_{rec} calculées par interpolation des mesures de spectroscopie d'impédance . . . 111
4.3. Grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η SJ Pvk employant une bi-ESL SnO_2^{ALD}/C_{60} ou une ESL en C_{60} . . . 118

5.1. Valeurs des travaux de sortie en surface d'échantillons de c-Si/ITO/ SnO_2^{ALD} et de c-Si/ITO/ SnO_2^{NP} . . . 126
5.2. Valeurs de gap optique, de travail de sortie et de niveau maximum de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi pour les couches de SnO_2^{ALD}, de SnO_2^{NP} et de Pvk déposée sur chaque type de SnO_2 . . . 128

6.1. grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des populations de cellules SJ Pvk employant une ESL recuite . . . 160
6.2. propriétés optiques des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 166
6.3. Travail de sortie obtenu par KPFM sur une couche de SnO_2^{ALD}-120 °C . . . 168
6.4. grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des cellules SJ Pvk employant une couche de SnO_2^{ALD}-120 °C comme ESL . . . 173

D.1. Transmission optique effective de divers empilements pour les intervalles de longueurs d'onde 300-800 nm et 750-1100 nm . . . 226

E.1. Identification des familles de plans cristallins attribuées aux pics de DRX recensés sur les diffractogrammes acquis sur cellules Pvk. 229
E.2. Identification des familles de plans cristallins attribuées aux pics de DRX recensés sur les diffractogrammes acquis sur cellules Pvk. SUITE 230

Liste des symboles et abréviations

Symboles

α	Coefficient d'absorption optique
$\Delta\overline{\mu}$	Séparation des quasi-niveaux de Fermi
γ_S	Énergie de surface
γ_L	Tension superficielle
Γ_{SL}	Tension d'interface solide–liquide
η	Rendement de conversion
λ	Longueur d'onde
$\mu_{e,h}$	Mobilité des électrons, des trous
$\overline{\mu}_{e,h}$	potentiel chimique des électrons, des trous ν Fréquence
ϕ	Travail de sortie
φ_{BB}	Irradiance spectrale d'un corps noir
Φ	Irradiance
Φ_{BB}	Irradiance d'un corps noir
ρ	Résistivité
σ	Conductivité
σ_S	Constante de Stefan-Boltzmann
τ	durée de vie
ω	pulsation

a	Absorptivité
B	Induction magnétique
c	vitesse de la lumière
E	Énergie
E_{el}	Champ électrique
$\mathrm{E_{CBM}}$	Énergie du niveau minimum de la bande de conduction
$\mathrm{E_F}$	Énergie de Fermi
$\mathrm{E_{VBM}}$	Énergie maximum de la bande de valence
$\mathrm{E_g}$	Énergie de gap
G_{ph}^{rad}	Taux d'émission de photons par recombinaisons radiatives
$G_{e,h}^{rad}$	Taux de génération de paires électrons-trous par absorption de photons
h	Constante de Planck
I	Intensité
J	Densité de courant
$\mathrm{J_0}$	Densité de courant d'obscurité
k_B	Constante de Boltzmann
$n_{e,h}$	concentrations d'électrons libres, de trous
$N_{C,V}$	Densité d'états accessibles dans la bande de conduction, de valence
P	Puissance
q_e	Charge élémentaire
$R_{e,h}^{rad}$	Taux de recombinaisons radiatives

R_H	Coefficient de Hall
R_{rec}	Résistance au courant de recombinaison
R_S	Résistance série
R_{SH}	Résistance aux courants de fuite
R_T	Résistance de transfert
S_0	Constante solaire
t	Temps
T	Température
T_{eff}	Transmission effective
U_H	Tension de Hall
Z'	Partie réelle de l'impédance complexe
Z"	Partie imaginaire de l'impédance complexe

Abréviations

2-, 3-, 4-T	2, 3 ou 4 terminaux
AFM	Microscopie à force atomique (de l'anglais *Atomic Force Microscopy*)
ALD	Dépôt par flux chimiques alternés (de l'anglais *Atomic Layer Deposition*)
AM	Air mass
a-Si (a-Si :H)	Silicium amorphe (hydrogéné)
BaG	Boîte-à-gants

CBD	Trempage en bain chimique (de l'anglais *Chemical Bath Deposition*)
c-Si	Silicium cristallin
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (de l'anglais *Chemical Vapour Deposition*)
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthyl-sulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (de l'anglais *Energy Dispersive X-rays spectroscopy*)
ESL	Couche sélective des électrons (de l'anglais *Electron Selective Layer*)
FAI	Formamidinium
FF	Facteur de forme
GPC	Croissance par cycle (de l'anglais *Growth Per Cycle*)
HAXPES	Spectroscopie photo-électronique aux rayons X de haute intensité (de l'anglais *Hard X-rays Photoelectron Spectroscopy*)
HSL	Couche sélective des trous (de l'anglais *Hole Selective Layer*)
IR	Infra-rouge
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain (de l'anglais *Indium Tin Oxide*)
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
KPFM	Microscope à sonde de Kelvin (de l'anglais *Kelvin Probe Force Microscopy*)

Li-TFSI	Lithium bis(trifluoro-methylsulfonyl)azanide
MAI	Méthylammonium
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
NIP	Architecture de cellule dans laquelle le film de Pvk est déposé sur l'ESL et sous l'HSL
OTC	Oxyde transparent conducteur
PIN	Architecture de cellule dans laquelle le film de Pvk est déposé sur l'HSL et sous l'ESL
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]
Pvk	Perovskite
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (de l'anglais *Physical Vapour Deposition*)
SAM	Mono-couche auto-assemblée (de l'anglais *Self Assembled Monolayer*)
SHJ	hétérojonction de silicium (de l'anglais *Silicon Heterojunction*)
SJ	Simple-jonction
SnO_2^{ALD}	SnO_2 déposé par ALD
SnO_2^{NP}	SnO_2 déposé par spin-coating à partir d'une solution de nanoparticules
TDMASn	Tetrakis-diméthylamine d'étain
UPS	Spectroscopie photo-électronique aux rayons UV (de l'anglais *Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy*)

UV	Ultra-violet
XPS	Spectroscopie photo-électronique aux rayons X

Table des matières

Remerciements vii

Table des figures xi

Liste des tableaux xvii

Liste des symboles et abréviations xix

Introduction 1

1. Etat de l'art 7
1.1. Principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 7
1.1.1. Structure et fonctionnement d'un convertisseur photovoltaïque . . 7
1.1.2. Grandeurs caractéristiques des performances d'une cellule photovoltaïque 9
1.1.3. Limite de rendement de conversion photovoltaïque 11
1.1.4. Circuit équivalent et relation entre la densité de courant et la tension d'une cellule photovoltaïque simple-jonction 15
1.2. Cellules photovoltaïques à base de pérovskite 17
1.2.1. Les matériaux pérovskite 17
1.2.2. Cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite 20
1.2.3. Cellules photovoltaïques tandem silicium-pérovskite 22
1.3. Couche sélective d'électrons en SnO_2 déposée par ALD dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite 27
1.3.1. Couche sélective d'électrons dans les cellules à base de pérovkite . 27
1.3.2. ESL en SnO_2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite 28

2. Matériels et méthodes 35
2.1. Procédés de fabrication 35
2.1.1. Définition, préparation et nettoyage des substrats 35
2.1.2. Préparation des solutions de dépôt 37
2.1.3. Fabrication de cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite « NIP » de référence 39
2.1.4. Fabrication de cellule tandem Pvk/c-Si « NIP » de référence . . . 43
2.1.5. Autres procédés de fabrication : écart au protocole de référence . . 46
2.2. Moyens de caractérisation 51
2.2.1. Caractérisations optiques de couches minces 51
2.2.2. Caractérisations électriques de couches minces 54
2.2.3. Caractérisation d'énergie de surface et mouillabilité 57
2.2.4. Spectroscopie photo-électronique 58

2.2.5. Caractérisation par spectroscopie de masse en temps de vol d'ions secondaires . . . 61
2.2.6. Caractérisation par DRX . . . 62
2.2.7. Microscopies . . . 63
2.2.8. Caractérisations électriques de cellules photovoltaïques . . . 67

3. Caractérisations de couches minces en SnO_2 et en pérovskite pour une intégration en cellules photovoltaïques 69
3.1. Comparatif des propriétés de couches de SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide . . . 69
3.1.1. Caractérisation de la composition des films de SnO_2 déposés par ALD . . . 69
3.1.2. Comparaison des propriétés morphologiques des couches de SnO_2 déposées par ALD et par voie liquide . . . 74
3.1.3. Comparaison des propriétés optiques de couches de SnO_2 déposées par ALD et par voie liquide . . . 80
3.1.4. Comparaison des propriétés électriques des couches de SnO_2 . . . 86
3.1.5. Examen de l'énergie de surface des couches de SnO_2 déposées par voie liquide et par ALD . . . 89
3.2. Analyse de l'influence de la nature du SnO_2 sur la formation de films de pérovskite . . . 92
3.2.1. Évaluation des qualités optiques de la pérovskite sur SnO_2 déposé par ALD . . . 92
3.2.2. Comparaison des propriétés morphologiques de films de pérovskite formés sur du SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide . . . 93
3.2.3. Comparaison des propriétés cristallographiques de films de pérovskite formés sur SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide . . . 97
3.2.4. Comparaison de la chimie de surface de films de pérovskite sur du SnO_2 . . . 99
3.3. Conclusion du chapitre . . . 101

4. Étude du comportement des cellules à base de pérovskite intégrant du SnO_2 déposé par ALD 103
4.1. Évaluation du comportement de cellules à base de pérovskite intégrant une ESL en SnO_2 déposé par ALD . . . 103
4.1.1. Intégration du SnO_2 déposé par ALD en cellules tandem pérovskite/silicium d'architecture « NIP » . . . 104
4.1.2. Intégration du SnO_2 déposé par ALD en cellules simple-jonction pérovskite « NIP » . . . 105
4.2. Étude du comportement sous obscurité de cellules simple-jonction pérovskite employant une ESL en SnO_2 déposé par ALD . . . 108
4.2.1. Examen comparatif du comportement sous excitation électrique continue dans le noir . . . 109
4.2.2. Analyse du comportement sous excitation électrique alternative dans le noir . . . 109

4.3. Évaluation de l'impact de l'épaisseur de la couche de SnO_2 déposée par ALD sur le comportement des cellules simple-jonction pérovskite 112
4.4. Étude du comportement de cellules simple-jonction pérovskite employant une ESL bi-couche à base de SnO_2 déposé par ALD 114
4.4.1. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{NP}/ SnO_2^{ALD} . . 114
4.4.2. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{ALD}/ SnO_2^{NP} . . 116
4.4.3. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{ALD}/ C_{60} 118
4.5. Conclusion du chapitre 122

5. Analyse physico-chimique de l'interface SnO_2/pérovskite 123
5.1. Étude énergétique de l'interface SnO_2/pérovskite 123
5.1.1. Mesure de travail de sortie et d'énergie d'ionisation 124
5.1.2. Détermination de l'alignement des niveaux d'énergies à la jonction SnO_2/pérovskite 127
5.2. Étude chimique de l'interface SnO_2/pérovskite 132
5.2.1. Étude du profil chimique d'empilements de couches ITO/SnO_2/pérovskite 132
5.2.2. Analyse de l'environnement chimique de l'interface SnO_2/pérovskite 138
5.3. Conclusion du chapitre 144

6. Étude de l'influence de modifications du procédé de fabrication de couches de SnO_2 par ALD sur leur fonctionnalité d'ESL 147
6.1. Impact d'un recuit sous air de couches de SnO_2 sur leur fonctionnalité d'ESL 147
6.1.1. Examen des propriétés des couches de SnO_2 recuites sous air . . . 148
6.1.2. Évaluation du comportement de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2 recuite 158
6.2. Étude de la fonctionnalité d'une ESL en SnO_2 déposée par ALD à 120 °C 162
6.2.1. Examen des propriétés de films de SnO_2 déposés par ALD à 120 °C 162
6.2.2. Évaluation de l'impact de la température de croissance ALD sur la formation de films de Pvk 168
6.2.3. Analyse du comportement de cellules Pvk intégrant une ESL en SnO_2 déposé par ALD à 120 °C 170
6.3. Conclusion du chapitre 173

Conclusion générale et perspectives 175
Rappel des objectifs et résumé des principales conclusions 175
Perspectives 176

Bibliographie 179

A. Conversion de l'énergie solaire dans une cellule photovoltaïque – principes physiques 205
A.1. Le rayonnement solaire 205
A.2. Absorption d'un rayonnement électromagnétique dans un semi-conducteur 208
A.2.1. Les semi-conducteurs 208
A.2.2. Photogénération de porteurs de charges 209

A.2.3. Mécanismes de recombinaison des porteurs de charge libres 212
A.3. Bilan radiatif et limite thermodynamique de rendement 215
A.3.1. Détermination de la densité de courant des porteurs de charge extraits de l'absorbeur 215
A.3.2. Grandeurs caractéristiques d'une cellule photovoltaïque SJ idéale dans les conditions de Shockley-Queisser 216

B. Enveloppe d'étalement sur une surface 219

C. Programme d'interpolation des mesures de spectroscopie d'impédance 221

D. Compléments sur les caractérisations des couches minces de SnO_2 225
D.1. Propriétés optiques 225
D.2. Évaluation de la cristallinité des films de SnO_2 226

E. Compléments de résultats de DRX sur films de Pvk 229

F. Caractérisation de l'interface SnO_2/pérovskite par imagerie TEM 233

Introduction

D'après l'Agence Internationale de l'Énergie (IAE), en 2019, l'énergie primaire consommée par l'humanité représente un total d'environ 617,33 EJ [1] [1]. Cette quantité considérable d'énergie provient à plus de 80 % de ressources fossiles [2] de charbon et d'hydrocarbures : pétrole, gaz (voir figure 1).

Si la part de ces sources d'énergie tend à diminuer depuis les années 1970, la quantité absolue consommée a pourtant largement augmenté, pour suivre la considérable croissance du besoin en énergie de nos sociétés, comme le montre le graphique en figure 2 (notre consommation a ainsi augmenté de 61,6 % entre 1971 et 2019 [1, 2]).

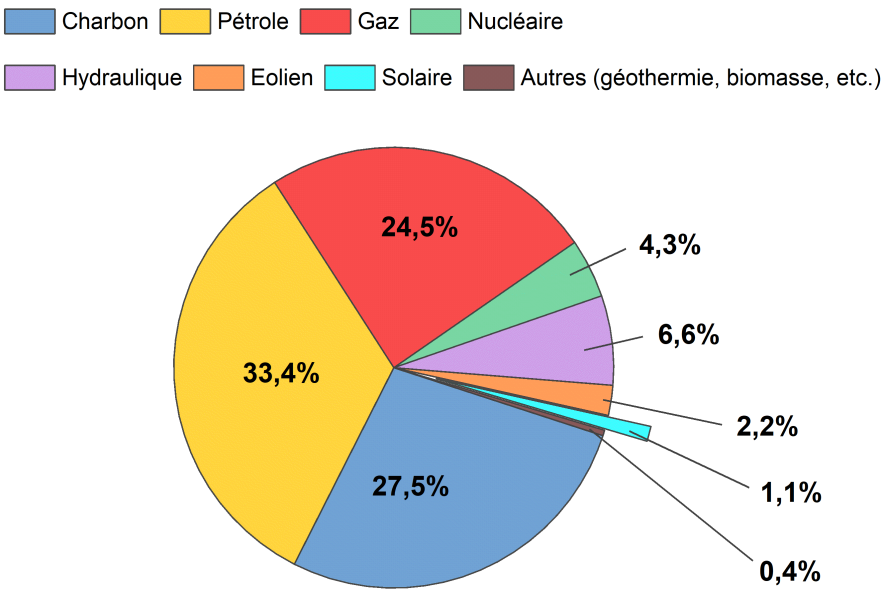

Figure 1. – Répartition de la consommation totale d'énergie primaire de l'année 2019 par sources d'énergie. [2]

1. $1\,\mathrm{EJ} = 1 \times 10^{18}\,\mathrm{J} \approx 277{,}778\,\mathrm{TW\ h} \approx 23{,}885 \times 10^{6}\,\mathrm{Toe}$.
2. C'est-à-dire dont la quantité disponible découle d'une réserve initiale qui ne se renouvelle pas selon l'échelle de temps de vie d'une espèce biologique.

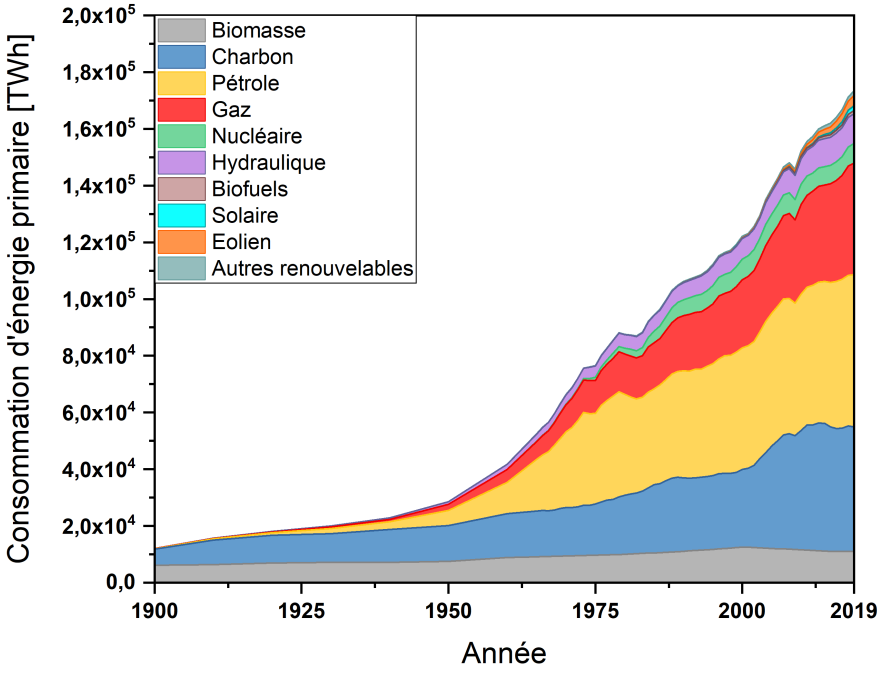

Figure 2. – Évolution de la consommation d'énergie primaire au cours du temps depuis le début du XX^{e} siècle [2]

Cette consommation élevée d'énergie basée sur des ressources fossiles, toujours croissante qui plus est, paraît problématique à long terme en raison de l'épuisement inévitable des stocks planétaires. Mais l'une des conséquences de l'utilisation de ressources carbonées se révèle dès aujourd'hui hautement préoccupante. L'usage du charbon et des hydrocarbures nécessite leur combustion qui génère différents gaz carbonés, et en particulier du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4), reconnus comme de puissants gaz à effet de serre. La libération massive de ces gaz par les activités humaines au cours des deux derniers siècles induit une variation rapide et significative de leur concentration dans l'atmosphère, conduisant à l'augmentation brusque de l'effet de serre et par conséquent à un réchauffement climatique mondial aux conséquences particulièrement néfastes sur la biodiversité et les sociétés humaines [3]. Une sévère réduction de l'utilisation de ces ressources d'hydrocarbures est donc nécessaire. Une baisse suffisante de la consommation totale d'énergie étant hautement improbable au vu de la croissance démographique et des standards de niveau de vie de la population, la diminution des émissions de gaz à effet de serre devra passer par une mutation du mix énergétique mondial pour ne plus utiliser que des sources décarbonées.

Les principales sources d'énergies éligibles connues et maitrisées actuellement sont la fission nucléaire, l'hydraulique, l'éolien, le solaire, les biocarburants et la géothermie. La première, déjà assez largement déployée dans les pays développés reste toutefois une énergie basée sur une ressource fossile, l'uranium, qui est inégalement répartie à la surface du globe [4]. Les autres en revanche appartiennent à l'ensemble des énergies renouvelables, c'est-à-dire dont le stock est inépuisable ou se régénère avec le temps sur

une échelle temporelle comparable à le durée de vie humaine. La ressource renouvelable la plus exploitée à ce jour est l'hydraulique (voir figure 1), dont l'énergie mécanique est employée directement ou transformée en électricité. L'accès à cette ressource est néanmoins contraint car son exploitation ne peut se faire qu'en un nombre fini de localisations. L'éolien, seconde ressource renouvelable la plus exploitée, permet aussi de récupérer l'énergie mécanique des vents pour la transformer en électricité. Parfois critiquée pour son caractère sporadique (le vent ne souffle pas en continu avec la même intensité), cette ressource démontre toutefois un fort potentiel de décarbonation du mix énergétique si elle est correctement associée à un vaste réseau électrique et à d'autres ressources, notamment le solaire [5].

En effet, l'énergie électromagnétique transportée par la lumière solaire qui atteint la planète Terre est immense : 2,7 YJ en moyenne [3] au cours d'une année (le calcul peut être consulté en annexe A.1). On constate que cela représente $\frac{2{,}7\times10^{24}}{617{,}338\times10^{18}} \approx 4\ 380$ fois plus que la quantité d'énergie produite par l'humanité en 2019. La valeur particulièrement élevée de cette dernière empêche peut-être, toutefois, de bien apprécier les ordres de grandeurs. En seconde comparaison, on peut voir à partir des données de l'IAE que l'énergie reçue du soleil sur la surface terrestre au cours d'une seule année représente plus de 130 fois la quantité d'énergie primaire produite par l'humanité entre 1970 et 2019 [1]. L'énergie solaire représente donc une considérable réserve d'énergie dont une utilisation efficace pourrait largement contribuer à la décarbonation du mix énergétique mondial. Utiliser cette ressource requiert toutefois de convertir le rayonnement reçu directement en chaleur ou bien en électricité. Au regard de l'électrification grandissante de nos sociétés, ce deuxième cas de figure est particulièrement intéressant. Il existe plusieurs manières de transformer l'énergie électromagnétique solaire en électricité [6]. Indirectement tout d'abord, lorsque la concentration des rayons solaires permet de chauffer un fluide à haute température, ce qui produit une énergie mécanique elle-même convertible en électricité (par un système de turbine, selon le principe général des centrales thermiques). Ce domaine est désigné par l'appellation *solaire thermodynamique* [4]. D'autre part, la transformation du rayonnement solaire en électricité peut être directe grâce à l'*effet photovoltaïque*.

Mis en œuvre dans un système physique appelé cellule photovoltaïque, ce phénomène permet la conversion de l'énergie radiative en énergie électrique alors accessible aux bornes du dispositif. Après plusieurs décennies de développement, les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin sont devenues le standard industriel. Ces technologies présentent un degré de maturité élevé et dominent aujourd'hui le marché mondial [8] mais voient leurs performances atteindre une limite pratique [8, 9]. Il existe aussi de nombreux autres types de cellules photovoltaïques, notamment les cellules de couches minces dont font partie les cellules à base de semi-conducteurs III-V et les cellules organiques. Néanmoins, aucune de ces technologies photovoltaïques ne présente actuellement un aussi bon compromis entre performances et coûts de production que les cellules à base de silicium [9].

3. $1\,\mathrm{YJ} = 10 \times 10^{24}\,\mathrm{J}$

4. L'effet *thermoélectrique* [6], correspondant au phénomène physique convertissant la chaleur en courant électrique permet également la conversion indirecte de la lumière solaire en électricité mais les faibles rendements n'en font pas une technologie applicable pour répondre aux besoins énergétiques mondiaux [7].

La décennie passée a vu émerger un nouveau type de cellules, dont la couche photoactive est à base de pérovskite hybride halogénée. Bien que toujours au stade de développement, les cellules à base de pérovskite ont déjà montré des rendements supérieurs à 25% sur petite surface ($\leq 1\,\mathrm{cm}^2$) en laboratoire [10]. Ce rapide développement a permis plus récemment d'étudier un nouveau type de cellules multi-jonctions : les cellules tandem pérovskite/silicium cristallin. Ces dispositifs combinent une sous-cellule en pérovskite à large bande interdite ($\sim 1{,}6-1{,}7\,\mathrm{eV}$) au-dessus d'une sous-cellule en silicium cristallin de bande interdite plus étroite (1,12 eV). La réduction des pertes d'énergie par thermalisation rendue possible par la combinaison en cellule tandem permet à ce genre de système de présenter un rendement théorique maximum proche de 45% [11]. Bien qu'une telle limite théorique reste inatteignable en pratique, le développement de cellules tandem pérovskite/silicium cristallin laisser espérer des rendements de l'ordre de 35% [12] bien supérieurs à la limite théorique de 29,4 % pour une cellule simple jonction en silicium cristallin [5] [13].

Aujourd'hui, le développement de cellules photovoltaïques simple-jonction à base de pérovskite et de cellules photovoltaïques tandem pérovskite/silicium cristallin se heurte à plusieurs problématiques globales [14] :

- l'optimisation des rendements des cellules vers leur maximum théorique. En particulier par la réduction des défauts inhérents à la fabrication qui limitent les performances des cellules ou par la mise en œuvre de techniques permettant de rendre ces défauts inactifs.
- le développement de procédés de fabrication de cellules de grande surface industrialisables en minimisant la réduction de performances par rapport aux procédés de laboratoire. Cela consiste notamment, pour le cas des cellules tandems, à pouvoir intégrer une cellule en pérovskite au-dessus d'une cellule Si industrielle.
- la maximisation de la stabilité dans le temps des performances des cellules pour atteindre les normes commerciales actuelles.

Répondre à ces trois enjeux fortement inter-reliés contribuera à ce que les cellules photovoltaïques simple-jonction à base de pérovskite et les cellules photovoltaïques tandem pérovskite/silicium cristallin puissent tenir une place dans le mix énergétique mondial pour la production d'électricité. Toutefois leur interdépendance est également problématique, puisque l'optimisation de l'un peut dégrader les autres. En conséquence, un grand nombre de voies de développement sont explorées pour augmenter les rendements, la stabilité et la taille des cellules [14, 15].

Entre autres, divers travaux concernent le développement de la couche sélective d'électrons (ESL), l'une des couches constituantes des cellules à base de pérovskite. En se circonscrivant aux cellules d'architecture directe dite NIP (où le film de pérovskite est déposé au-dessus l'ESL), plusieurs groupes à la suite de Ke *et al.*, ont montré que le dioxyde d'étain (SnO_2) se révèle être particulièrement adapté pour la réalisation d'ESL [16–21]. À ce jour, les cellules simple-jonction à base de pérovskite intégrant une ESL en SnO_2 constituent l'état de l'art avec des rendements supérieurs à 25 % [10, 22, 23]. Notamment, la cellule photovoltaïque à base de pérovskite détenant le record actuel de rendement de conversion emploie une ESL en SnO_2 [23]. Néanmoins, la plupart des études utilisent

5. Cette valeur théorique prend en compte les recombinaisons Auger.

des procédés de dépôt par voie liquide sur des échantillons de petites dimensions. Or ces techniques de dépôts, et en particulier celles incluant une enduction centrifuge (ou *spin-coating*) sont inappropriées pour déposer une couche mince d'épaisseur nanoscopique telle que l'ESL sur des surfaces de grande taille (de l'ordre de la centaine de cm^2) et possiblement texturées. De nouveaux procédés de dépôt de l'ESL doivent donc être employés pour permettre l'émergence de cellules photovoltaïques à base de pérovskite industrialisables.

Face à cette problématique, des méthodes de dépôt du SnO_2 par voie sèche sembleraient plus adaptées et ont par conséquent fait l'objet de quelques études. Notamment, dès 2015, Correa Baena *et al.* démontrèrent la fabrication d'une ESL fonctionnelle en SnO_2 via la technique de dépôt chimique par flux alternés, ou *Atomic Layer Deposition* (ALD) en anglais. Avec l'utilisation d'une telle ESL ils ont pu démontrer la fabrication d'une cellule au rendement de 18% à l'échelle du laboratoire [24]. Toutefois les différents travaux qui suivirent sur des ESL en SnO_2 déposées par ALD n'ont pas permis la fabrication de cellules aux performances équivalentes à celles basées sur les méthodes de dépôt par voie liquide [25–29]. Au contraire, elles mirent en évidence une nécessité de *passiver*, c'est à dire rendre inactifs, des défauts limitant les performances. Si certains travaux ont été dédiés à l'examen de possibles voies de passivation, par l'ajout de matériau [25] ou grâce à des traitements thermiques [28], les mécanismes physico-chimiques impactant le comportement des cellules employant une ESL en SnO_2 déposée par ALD en contact direct avec la pérovskite restent relativement peu explorés. C'est dans ce contexte qu'a été menée cette étude qui consiste à évaluer l'influence de l'intégration par ALD d'une ESL en SnO_2 au sein des cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite et de cellules photovoltaïques tandem pérovskite/silicium cristallin, d'architecture NIP.

La démarche employée pour répondre à cette problématique, et qui sera suivie le long de ce manuscrit, est basée sur une comparaison entre une ESL en SnO_2 déposé par ALD, que nous noterons à partir d'ici SnO_2^{ALD}, et une ESL de référence en SnO_2 déposé par spin-coating de nanoparticules, désigné par le terme SnO_2^{NP}. À la suite des deux premiers chapitres dédiés au rappel du contexte et à la description de l'état de l'art puis des matériels et méthodes de fabrication et de caractérisation employés, les travaux de recherche sont détaillés en quatre chapitres.

Dans le chapitre 3, la démarche consiste à caractériser les propriétés de couches d'oxyde d'étain déposées par ALD pour un emploi comme ESL en cellules photovoltaïques simple-jonction à base de pérovskite et de cellules photovoltaïques tandem pérovskite/silicium cristallin. Pour cela, la nature chimique des couches déposées par ALD est vérifiée en premier lieu. Puis, diverses propriétés optiques, électriques et morphologiques de ces couches sont renseignées et comparées à celles de couches de SnO_2^{NP}. Une deuxième partie consiste ensuite en l'analyse des propriétés de films de pérovskite déposés sur SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP}.

Le chapitre 4 a pour objectif d'évaluer de manière approfondie l'impact de l'emploi d'une ESL en SnO_2^{ALD} sur le comportement de cellules photovoltaïques à base de pérovskite. À cet égard, les caractérisations électriques statiques de cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite et tandem pérovskite/silicium cristallin intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} ou une ESL de référence en SnO_2^{NP} sont d'abord comparées. Après un examen de la réponse à une excitation électrique fréquentielle de cellules simple-jonction pérovskite intégrant du SnO_2^{ALD}, le comportement de cellules simple-jonction pérovskite

employant une ESL en SnO_2^{ALD} de différentes épaisseurs ou encore de cellules intégrant une ESL bi-couche constituée de SnO_2^{ALD} combiné à du SnO_2^{NP} ou une couche organique de fullerène est analysé.

Suite aux conclusions du chapitre précédent, les travaux exposés dans le chapitre 5 sont dédiés à l'identification des mécanismes physico-chimiques localisés à l'interface SnO_2^{ALD}-pérovskite impactant le fonctionnement des cellules photovoltaïques. A cette fin, différentes parties analysent les caractérisations chimiques, morphologiques et énergétique de l'interface SnO_2^{ALD}/pérovskite et les comparent encore une fois à celles réalisées sur l'interface SnO_2^{NP}/pérovskite.

Pour finir, la démarche exposée au chapitre 6 consiste à identifier d'éventuelles voies d'amélioration de la fonctionnalité des couches de SnO_2^{ALD} comme ESL dans les dispositifs à base de pérovskite. Pour cela, l'impact d'un recuit sous air et l'influence de la température de croissance ALD sont étudiés.

Chapitre 1.

Etat de l'art

Après un bref rappel des principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ce chapitre se consacre à la présentation de l'état de l'art sur les cellules simple-jonction (SJ) pérovskite et les cellules tandem pérovskite/silicium cristallin puis sur l'emploi d'une couche sélective d'électrons en SnO_2 dans les cellules simple-jonction et tandem à base de pérovskite. La fabrication de couches minces de SnO_2 par ALD est également traitée.

1.1. Principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Cette partie décrit brièvement les principes de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, le rendement de conversion maximum théorique qu'un tel dispositif peut présenter et les différents mécanismes qui peuvent limiter ce rendement. Une description plus détaillée des diverses notions de physique régissant la transformation du rayonnement solaire en énergie électrique exploitable est présentée en annexe A.

1.1.1. Structure et fonctionnement d'un convertisseur photovoltaïque

La conversion d'énergie radiative en énergie électrique est possible grâce à un phénomène photo-électrique, l'effet *photovoltaïque*, découvert par Edmond Becquerel [1] en 1839, qui se traduit par l'apparition d'une tension électrique aux bornes d'un matériau semi-conducteur sous illumination [30]. Une cellule photovoltaïque est un outil à base de semi-conducteur qui exploite l'effet photovoltaïque afin de convertir de la lumière (généralement fournie par le soleil) en énergie électrique.

De nos jours, il existe de nombreux types de cellules photovoltaïques très différents les uns des autres. Ils peuvent néanmoins être regroupés en deux grandes familles : les cellules à base de galettes de silicium cristallin (c-Si), qui représentent le standard industriel actuel [8], et les cellules dites de *couches minces* (voir figure 1.1). Cette seconde famille peut elle-même se subdiviser en différentes catégories selon le type de photo-absorbeur employé et l'architecture développée. On retrouve ainsi les cellules à base de semi-conducteur III-V, les cellules organiques ou les cellules à base de pérovskite par exemple (figure 1.1).

Bien que la structure physique puisse varier selon le type de cellule, on peut considérer de manière générale qu'une cellule photovoltaïque correspond à un empilement de couches de matériau fonctionnelles comprenant :

1. Le père d'Henri Becquerel, en l'honneur de qui l'unité de mesure de la radioactivité fut nommée.

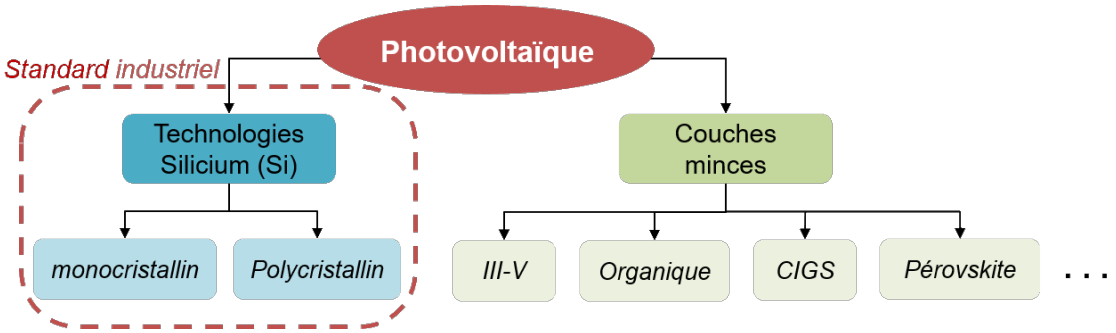

Figure 1.1. – Diverses catégories de cellules photovoltaïques. Tous les types de cellules existants ne sont pas représentés.

- une couche d'un semi-conducteur particulier dit *photo-absorbeur* puisque c'est ce matériau qui permettra la conversion photovoltaïque en son sein ;
- une couche sélective des électrons et une couche sélective des trous, permettant l'extraction d'un courant électrique utile hors du photo-absorbeur [2] ;
- une électrode de chaque côté de l'empilement afin de pouvoir mettre en charge la cellule dans un circuit électrique.

La structure et le principe de fonctionnement d'un tel système sont schématisés en figure 1.2. On notera, comme illustré sur cette même figure 1.2, qu'au moins un côté de l'empilement doit être transparent aux rayons solaires pour que ceux-ci atteignent le photo-absorbeur et soient convertis en énergie électrique.

Lorsque un photon pénètre dans le volume du photo-absorbeur, plusieurs phénomènes peuvent alors survenir avec plus ou moins de probabilité selon l'énergie du photon et les propriétés du semi-conducteur considéré. Le photon peut être réfléchi, transmis ou absorbé. Ce dernier cas nécessite que l'énergie $h\nu$ transporté par le photon soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (ou gap) E_g du semi-conducteur. Une telle absorption correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction, créant ainsi une *paire électron-trou* [3] (mécanisme (1) en figure 1.2) ou un exciton [4]. Plus $h\nu$ est grand par rapport à E_g, plus l'exciton ou bien l'électron libre et le trou ainsi créés acquièrent une grande énergie cinétique. Le porteur libre en question (ou l'exciton) perd toutefois rapidement cette énergie par *thermalisation* (c'est-à-dire par l'émission de phonons via des collisions avec les atomes du réseau) jusqu'à ce que son énergie atteigne un niveau proche du bas de la bande de conduction (ou proche du haut de la bande de valence pour un trou). Cet exciton ou cette paire électron-trou peut ensuite se recombiner (l'électron dans la bande de conduction se désexcite dans la bande de valence – l'énergie électrique est perdue) (mécanisme (2), figure 1.2). Dans le cas d'une

2. Dans le cas particulier mais abondant des cellules à base de Si, le photo-absorbeur peut être lui-même considéré comme *sélectif*. Une jonction avec la couche sélective pour l'autre type de charges permet l'établissement de forces motrices conduisant les électrons et les trous vers leurs contacts respectifs [31]

3. le concept de trou propose de considérer l'absence d'un électron dans la bande de valence comme une quasi-particule chargée positivement. Le mouvement d'un trou correspond donc physiquement au déplacement de cette lacune d'électron.

4. Quasi-particule formée d'un électron et d'un trou liés par des forces d'interactions (électrostatique notamment) empêchant leur dissociation et leur évolution spatiale indépendamment l'un de l'autre.

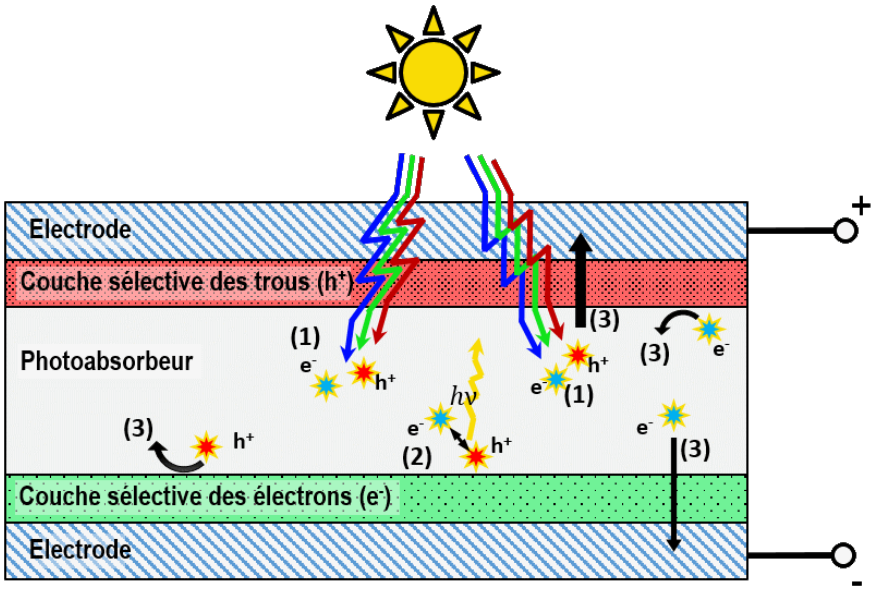

Figure 1.2. – Schéma décrivant le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ici basée sur un transport diffusif des porteurs de charges jusqu'aux contacts sélectifs.

paire électron-trou, les charges peuvent être transportées séparément par diffusion ou par conduction sous l'effet d'un champ électrique dans le volume de la couche du photoabsorbeur. Les principes régissant le transport et l'éventuelle séparation des porteurs de charge photogénérés diffèrent selon les types de cellules photovoltaïques. On peut néanmoins considérer pour cette description générale qu'une fois arrivé à la jonction avec une couche de matériau aux propriétés distinctes, l'un des types de porteurs de charge pourra être extrait vers une électrode, l'autre type de porteurs ne pouvant être extrait que par l'électrode opposée (mécanisme (3), figure 1.2). Une description plus complète de ces différents phénomènes est donnée en annexe A.

1.1.2. Grandeurs caractéristiques des performances d'une cellule photovoltaïque

Afin de qualifier le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, plusieurs grandeurs physiques peuvent être évaluées à l'aide de différentes caractérisations spécifiques. En particulier, quatre grandeurs sont usuellement analysées pour caractériser une cellule photovoltaïque sous illumination standard AM1.5G [5] (soit 1 soleil) :

5. Une définition de ce standard ainsi qu'une discussion sur le spectre solaire incident sont effectuées en annexe A.1

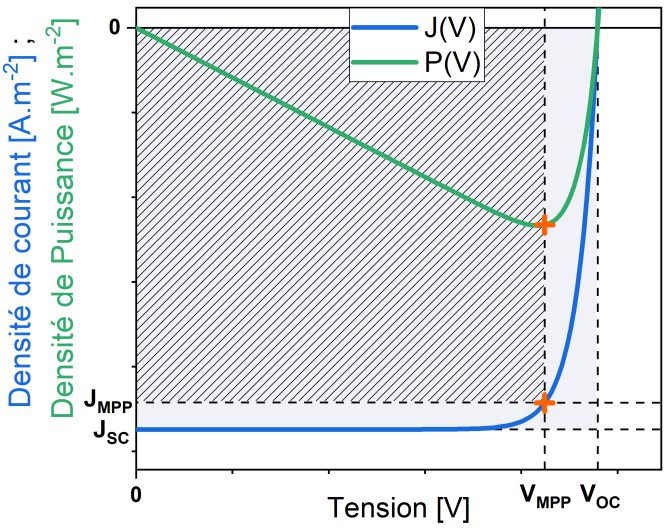

Figure 1.3. – Courbes de la densité de courant J(V) et de la densité de puissance P(V) délivrée par une cellule photovoltaïque théorique en fonction de la tension. Les grandeurs J_{MPP}, V_{MPP}, J_{SC} et V_{OC} sont notées. Le rapport des aires du rectangle hachuré et du rectangle coloré est égal au FF.

- le courant de court-circuit I_{SC} (ou sa version surfacique, la densité de courant de court-circuit J_{SC}), correspondant au courant mesuré lorsqu'une tension nulle est imposée à la cellule photovoltaïque illuminée ;
- la tension en circuit ouvert V_{OC}, mesurée aux bornes de la cellule sous éclairement lorsqu'elle est déconnectée de tout circuit ;
- le facteur de forme FF, qui correspond au rapport entre la puissance maximale mesurée et un niveau de puissance maximum idéal (voir équation (1.1))
- le rendement de conversion η d'énergie radiative en énergie électrique, qui correspond au rapport de la puissance maximale fournie par la cellule et la puissance radiative reçue par l'illumination.

La détermination de ces quatre grandeurs caractéristiques se fait par des mesures de courant-tension ou de densité de courant-tension (J(V)) sous illumination, comme illustré sur la figure 1.3 (courbe bleue). Sachant que la puissance d'un dispositif électrique est $P = U \times I = U \times J \times A$, où A est la surface active, on peut à partir d'une courbe J(V) aisément déterminer l'évolution de la densité de puissance en fonction de la tension (courbe verte en figure 1.3). Ici, J_{MPP} et V_{MPP} sont les valeurs de densité de courant et de tension du point de fonctionnement auquel la cellule délivre une puissance maximale par unité d'aire, soit $P_{max} = V_{MPP}J_{MPP}$.

La J_{SC} est une grandeur essentielle puisque sa valeur, qui décrit directement la quantité de charges extraites aux bornes de la cellule, est liée à plusieurs mécanismes clés de la conversion photovoltaïque. En premier lieu la J_{SC} est ainsi liée à la quantité de lumière pénétrant le photo-absorbeur, ce qui permet de caractériser les différentes pertes optiques (réflexion et absorption) survenant le long du trajet des rayons lumineux à travers l'empilement électrode–couche sélective–photo-absorbeur (voir figure 1.2) ainsi que

les propriétés d'absorption de rayonnement par le photo-absorbeur. Toutefois, la quantité de charges photo-générées n'est pas égale (hors cas idéal) à la quantité de charges collectées. Ainsi la J_{SC} est également liée à la recombinaison des porteurs de charges au sein du photo-absorbeur ou à ses interfaces avec les couches sélectives de charges.

La V_{OC} est quant à elle intrinsèquement liée à la séparation des quasi-niveaux de Fermi induite dans le photo-absorbeur sous illumination par l'excès d'électrons et de trous libres générés dans la bande conduction et de valence. Cette séparation des quasi-niveaux de Fermi dépendant entre autre de l'énergie de gap du photo-absorbeur, la V_{OC} est aussi liée à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur employé comme photo-absorbeur. Bien qu'elle dépende comme la J_{SC} de la quantité de charges photo-générées, elle est particulièrement sensible à la quantité de charges qui recombinent non-radiativement. En outre, la V_{OC} peut être affectée par les sauts d'énergie potentielle aux interfaces avec les couches sélectives.

Le FF est une figure de mérite liée aux pertes résistives et aux pertes par recombinaisons radiatives et non-radiatives des charges ou par courant de fuite dont la valeur est calculée selon l'équation :

$$\mathrm{FF} = \frac{J_{MPP} V_{MPP}}{J_{SC} V_{OC}} \tag{1.1}$$

On voit alors que le rendement de conversion peut être obtenu selon la relation :

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} \mathrm{FF}}{P_{\text{incidente}}} \tag{1.2}$$

1.1.3. Limite de rendement de conversion photovoltaïque

La valeur de η est donc liée aux valeurs de J_{SC}, V_{OC} et FF. Une réduction de ces paramètres entraine une réduction du rendement. On peut toutefois discriminer les limitations de ces grandeurs en deux catégories, à la manière de Hirst *et al.* [32] : les limitations intrinsèques, c'est-à-dire inévitables (qui dépendent néanmoins du choix de la structure même du dispositif et du photo-absorbeur), et les limitations extrinsèques, qu'un cas idéal théorique ne subit pas, et qui causent des pertes par recombinaisons non-radiatives ainsi que des pertes résistives et optiques à travers l'empilement de couches qui constitue la cellule.

1.1.3.1. Pertes spectrales et limite de Shockley et Queisser

Concernant le premier type de limitations, on peut définir une limite théorique idéale de rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque selon le procédé détaillé par Shockley et Queisser [33]. La dérivation de cette limite pour une cellule simple-jonction (SJ) est donnée en annexe A. On peut voir en figure 1.4 que cette limite dépend de la valeur du gap du photo-absorbeur. Dans ce cas idéal, basé sur cinq hypothèses fondamentales (voir annexe A.3), seuls quatre mécanismes de pertes limitent le rendement. Ceux-ci sont illustrés en fonction de l'énergie de gap du photo-absorbeur considéré en figure 1.5.

On voit que les deux limitations majeures sont l'absorption incomplète du rayonnement solaire et la thermalisation des porteurs de charges après leur photo-génération.

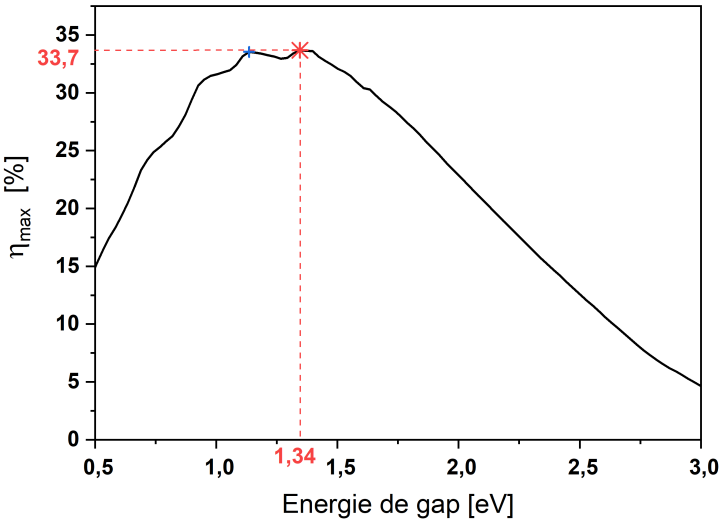

Figure 1.4. – Limite radiative du rendement de conversion maximum η_{max} d'une cellule photovoltaïque en fonction de l'énergie de gap E_g sous les hypothèses décrites par Shockley et Queisser [33] illuminée par le spectre solaire standard AM1.5G.

En effet, la génération de paires électrons-trous par effet photo-électrique dans le photo-absorbeur ne peut survenir que par l'absorption d'un photon dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g. Par conséquent, toute la densité d'énergie radiative portée par les photons d'énergie $h\nu < E_g$ n'est pas absorbée par le semi-conducteur et ne participe pas à l'effet photovoltaïque. A titre d'exemple, un photo-absorbeur présentant une largeur de bande interdite de 1,60 eV n'est en mesure d'absorber qu'environ 60 % du rayonnement solaire tandis qu'un photo-absorbeur pour lequel E_g = 0,92 eV peut absorber environ 92 % de ce rayonnement [34]. En outre, lorsque une paire électron-trou est créée par absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$, le trou et l'électron libre acquièrent un surplus d'énergie cinétique $\Delta_{e,h} = h\nu - E_g$. Cet excès d'énergie est cependant perdu en quelques picosecondes par collision avec les phonons en présence dans le semi-conducteur et leur énergie totale s'approche alors respectivement du niveau d'énergie maximum de la bande de valence (E_{VBM}) et du minimum de la bande conduction (E_{CBM}). Cet effet est appelé *thermalisation* et correspond à la deuxième limite majeure du rendement de conversion photovoltaïque dans une cellule.

Par ailleurs, après leur thermalisation, s'ils ne sont pas collectés, les porteurs de charges vont naturellement se recombiner au bout d'un certain temps moyen [6]. Sous les hypothèses décrites par Shockley et Queisser, ces recombinaisons sont uniquement radiatives, c'est-à-dire qu'un électron excité dans la bande de conduction va combler un trou laissé dans la bande de valence en émettant un photon d'énergie environ égale à E_g. Ce mécanisme, lié à la loi de réciprocité de Kirchoff [30] est une limitation intrinsèque inévitable. Or, au point de fonctionnement délivrant la puissance maximale, une cellule solaire idéale n'extrait pas la totalité des paires électrons-trous créées (ce qui équivaudrait sinon à ce que J_{MPP}=J_{SC}). Une partie d'entre-elles recombinent donc radiativement. Ceci

6. Les échelles de temps pour les processus de recombinaison varient de l'ordre de la nanoseconde à l'ordre de la milliseconde selon le photo-absorbeur.

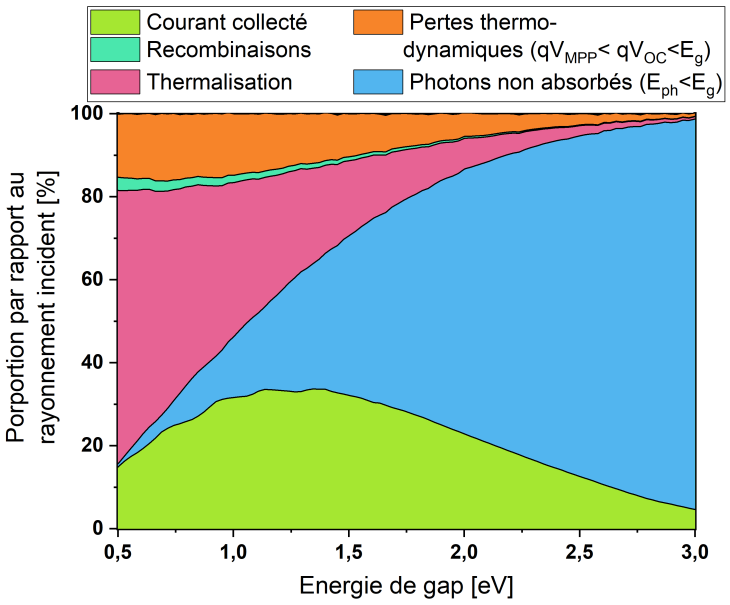

Figure 1.5. – Répartition de la conversion d'énergie incidente entre courant collecté et pertes limitant le rendement maximum d'une cellule photovoltaïque en fonction de l'énergie de gap du photo-absorbeur E_g. Inspiré de [35] et [32]

engendre ainsi une légère perte dont la proportion par rapport à l'énergie radiative incidente diminue cependant avec l'augmentation du gap du photo-absorbeur (voir figure 1.5).

Enfin, une dernière limitation intrinsèque au rendement de conversion des cellules photovoltaïques est une limite thermodynamique. En effet, si l'énergie potentielle chimique gagnée par le photo-absorbeur via la création de paires électrons-trous est proportionnelle à la séparation des quasi-niveaux de Fermi, cette dernière est intrinsèquement inférieure à la largeur de la bande interdite. Il existe donc un déficit d'énergie après conversion de l'énergie radiative en énergie chimique dans le matériau. A cela s'ajoute une génération d'entropie due à la différence d'angle d'absorption et d'émission de la cellule, qui élargit un peu plus l'écart entre l'énergie de gap et la séparation des quasi-niveaux de Fermi [32].

Ainsi même dans un cas idéal, une cellule photovoltaïque voit son rendement borné par des limitations intrinsèques, et notamment par une utilisation incomplète du spectre solaire.Comme on peut le voir figure 1.4, le rendement de conversion maximal théorique d'une cellule SJ est ainsi calculé comme étant de 33,7 % pour un photo-absorbeur dont l'énergie de gap est $E_g = 1{,}34$ eV [33, 36] et de 30,6 % pour une énergie de gap $E_g = 1{,}6$ eV. On s'aperçoit néanmoins d'un maximum local à $E_g = 1{,}13$ eV (voir point bleu en figure 1.4), très proche du cas du c-Si ($E_g = 1{,}12$ eV), et où la limite du rendement de conversion maximal est de 33,5 %.

1.1.3.2. Pertes optiques

Au-delà de la non-absorption des photons d'énergie $h\nu < E_g$, qui est une limite intrinsèque à la nature du photo-absorbeur, d'autres pertes optiques peuvent survenir et diminuer la quantité de charges photo-générées, ce qui aura pour effet global de diminuer la valeur de J_{SC} et dans une moindre mesure la V_{OC}. En premier lieu, contrairement au cas idéal décrit par Shockley et Queisser, tout photon pénétrant dans le photo-absorbeur ne sera pas absorbé avec une probabilité égale à 1 [30, 33, 35]. En fonction de l'absorptivité et de l'épaisseur du semi-conducteur considéré, une certaine partie du flux de photons pénétrant le photo-absorbeur n'est pas absorbée et ne crée donc pas de paires électrons-trous.

De plus, avant même qu'il n'atteigne le photo-absorbeur, ce flux de photons subit des pertes le long de sa trajectoire dans l'empilement. Ces pertes interviennent de manières différentes selon les structures de cellules solaires considérées. Du fait de leur grande surface, des cellules en c-Si, qui représentent le standard industriel, ont ainsi une grille métallique qui contacte les électrodes transparentes afin de collecter efficacement le courant généré. Une telle grille crée un effet d'ombrage qui réduit le flux de photons pénétrant la cellule. Par ailleurs, la transparence des différentes couches entre la surface illuminée de la cellule et le photo-absorbeur joue un rôle important en réduisant potentiellement la quantité de photons incidents à certaines longueurs d'onde. De même, la réflexion des rayons lumineux à la surface de la cellule mais aussi à chaque interface entre couches de l'empilement cause la perte d'une fraction du flux incident. Le choix des matériaux ainsi que d'éventuelles texturations de surface sont donc importants pour minimiser ces pertes.

1.1.3.3. Pertes par recombinaisons non-radiatives

En plus de leur recombinaison radiative, les porteurs de charges peuvent également recombiner sans émettre de photons selon divers procédés [30]. On parle alors de recombinaison non-radiative. On note ainsi les recombinaisons par effet Auger, qui transfèrent l'énergie des charges recombinantes à une troisième particule, et les recombinaisons via niveaux pièges dans la bande interdite, qui libèrent des phonons. Dans ce dernier cas, il faut distinguer les recombinaisons via niveaux pièges qui se produisent dans le volume du photo-absorbeur (recombinaisons Shockley-Read-Hall, SRH) de celles qui se produisent à sa surface, où l'interface avec les autres couches de l'empilement peut entrainer des recombinaisons aux dynamiques différentes. Le temps moyen avant recombinaison des porteurs est appelé *durée de vie* τ. Chaque type de recombinaison se produit à une fréquence propre et participe à la durée de vie effective globale τ_{eff} dans le photo-absorbeur. On a ainsi :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{non-rad}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \left(\frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \right) \tag{1.3}$$

Plus la durée de vie τ_{eff} d'un porteur de charge est grande plus la probabilité qu'il puisse être extrait du photoabsorbeur et injecté dans le circuit électrique est forte. On comprend donc avec l'équation 1.3 que plus le taux de recombinaisons non-radiatives est élevé, moins l'excès de charges libres dans les bandes de valence et de conduction

est important à l'état stationnaire, ce qui réduit fortement la V_{OC} et, dans une moindre mesure la J_{SC} [35]. Une plus large description de ces mécanismes de recombinaison est donnée en annexe A.

1.1.3.4. Pertes ohmiques et courants de fuite

Une fois les charges photo-générées, leur transport au travers des différentes couches de l'empilement est régi par des lois de diffusion ou de conduction et subit donc des pertes ohmiques par dégagement de chaleur. La somme des différentes résistances électriques rencontrées par les porteurs de charges du photo-absorbeur aux électrodes donne la résistance série R_S globale de la cellule photovoltaïque.

Par ailleurs, d'éventuels chemins de conduction parallèles, dus à des imperfections de fabrication, peuvent exister et connecter localement les contacts sélectifs de charges en court-circuitant le photo-absorbeur. Lorsqu'une tension est appliquée, un courant opposé à celui imposé par l'effet photovoltaïque peut se superposer et réduire d'autant la quantité de charges extraites. Ceci se traduit par une nette baisse de FF associée à une diminution de la V_{OC}.

1.1.4. Circuit équivalent et relation entre la densité de courant et la tension d'une cellule photovoltaïque simple-jonction

Le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque peut se modéliser par un circuit électrique équivalent. La figure 1.6 représente ainsi un circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque SJ, un tel circuit comporte *a minima* une diode (qui traduit le sens du courant de diffusion des porteurs majoritaires aux jonctions entre les couches sélectives de charges et le photo-absorbeur) et un générateur de courant (qui traduit la photo-génération de courant). La prise en compte de pertes par recombinaisons non-radiatives peut se modéliser par l'ajout d'une deuxième diode, tandis que l'ajout d'une résistance en série R_S et d'une résistance parallèle R_{SH} permet de prendre en compte les pertes ohmiques et les courants de fuites respectivement [35, 37]. Les différentes pertes optiques se retrouvent quant à elles dans la valeur du courant photo-généré J_{PH}.

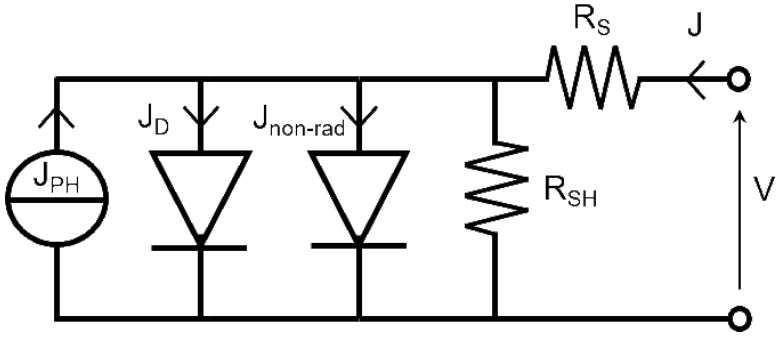

Figure 1.6. – Schéma d'un circuit équivalent à deux diodes d'une cellule photovoltaïque SJ [35].

L'évolution de la densité de courant J en fonction de la tension appliquée V aux bornes de ce circuit suit l'équation :

$$\begin{aligned} J &= -J_{PH} + J_{\text{non-rad}} + J_D + \frac{V - JR_S}{R_{SH}} \\ &= -J_{PH} + J_0 \left(e^{\frac{V - JR_S}{n_{id} k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - JR_S}{R_{SH}} \end{aligned} \tag{1.4}$$

où k_B et T sont la constante de Boltzmann et la température de la cellule respectivement. Le paramètre n_{id} qualifie quant à lui le type de recombinaisons non-radiatives majoritaires qui surviennent pendant le fonctionnement de la cellule.

1.2. Cellules photovoltaïques à base de pérovskite

Cette seconde partie se concentre sur une présentation plus détaillée des cellules photovoltaïques à base de pérovskite. Tout d'abord, le type de matériau pérovskite et ses propriétés vis à vis d'une application photovoltaïque sont décrits. Différentes architectures usuelles pour des cellules photovoltaïques SJ à base de pérovskite ou tandem pérovskite/silicium cristallin sont ensuite présentées après un bref rappel du contexte historique du développement de ces technologies.

1.2.1. Les matériaux pérovskite

1.2.1.1. Structure cristalline

Le terme *pérovksite* désigne une large famille de matériaux cristallins qui ont en commun une composition chimique de la forme ABX_3 sur le modèle du titanate de calcium $CaTiO_3$. La structure caractéristique de cette famille de matériau est celle d'un cristal ionique basé sur un réseau d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par leurs sommets dans les trois dimensions de l'espace et où l'ion A permet de neutraliser la charge dans la maille en étant placé au centre des octaèdres. La figure 1.7 permet de visualiser la structure d'un tel matériau, ici en phase cubique. Pour les matériaux pérovskite ayant un potentiel applicatif comme photo-absorbeur, la forme ABX_3 est telle que A est un cation monovalent, B un cation divalent et X un anion monovalent [39]. Les matériaux pérovskite peuvent se présenter dans une phase cristalline différente en fonction de la température notamment et des espèces qui les composent.

La structure pérovksite (qui sera pour la suite simplement désignée par pérovskite (Pvk)) est particulièrement intéressante car elle peut adapter son réseau cristallin aux ions qui la composent. En effet, si le réseau cristallin cubique est celui de plus haute symétrie accessible pour la Pvk, celui-ci peut se voir déformé selon la taille et la charge des ions en présence dans la limite d'une certaine tolérance. A température ambiante, le facteur de tolérance de Goldschmidt définit empiriquement cette limite selon l'équation

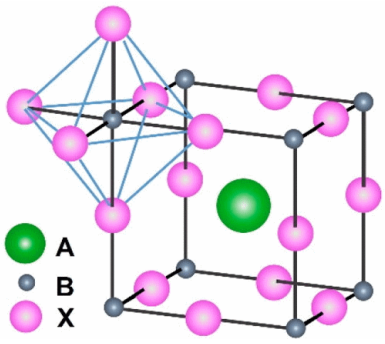

Figure 1.7. – Schéma de la structure cristalline d'un matériau Pvk de composition ABX_3. Issu de [38].

[40] :

$$tolérance = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{1.5}$$

où $r_{A,B,X}$ est le rayon de l'ion A, B ou X respectivement. Si le facteur de tolérance défini en équation 1.5 est inférieur à 0,8, la structure cristalline est généralement orthorhombique (phase γ). Elle est le plus souvent cubique (phase α) pour un facteur de tolérance compris entre 0,8 et 1,1 et devient hexagonale (phase δ) ou quadratique (phase β) pour un facteur supérieur à 1 [41]. De même, pour un triplet ABX_3 donné, la température influe sur la phase cristalline, et un matériau de structure Pvk de phase α cubique, peut réorganiser en une phase β ou δ puis γ avec une baisse de la température [42]. Cette propriété qu'a la Pvk à pouvoir se distordre selon le facteur de Goldschmidt lui permet d'intégrer une forte variété d'espèces différentes. C'est ainsi que des Pvk hybrides inorganique-organiques ont pu être crées par l'intégration de cations organiques en place du site A de la structure [7] [15, 43].

Parmi les différentes Pvk hybrides, les Pvk organo-métalliques halogénées se révèlent être des semi-conducteurs aux propriétés particulièrement adaptées aux applications photovoltaïques (voir paragraphe 1.2.1.2). Pour ces Pvk l'espèce A est un cation monovalent organique généralement en méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (MA^+) ou en formamidinium $CH_2(NH_2)_2^+$ (FA^+) ou encore une solution solide des deux auxquels peut s'ajouter un cation inorganique comme du cesium Cs^+ par exemple [44, 45]. L'espèce B est un cation divalent métallique (communément du plomb Pb^{2+}, moins souvent de l'étain Sn^{2+}) et l'espèce X est un anion halogène de brome Br^-, d'iode I^- ou de chlore Cl^- ou également une solution solide de plusieurs d'entre eux [15, 43].

1.2.1.2. Propriétés des photo-absorbeurs en pérovskite

La structure de bandes d'un cristal est définie par l'hybridation des orbitales atomiques des éléments qui le composent, qui dépend elle-même de la nature de ces éléments et de leur répartition dans le cristal c'est-à-dire de la structure cristalline. Par conséquent, les propriétés électriques et optiques, notamment la largeur et le type (direct ou indirect) de bande interdite, sont définies par le choix des espèces A, B et X. Dans les Pvk à base de plomb (soit la majorité des Pvk employées en cellule photovoltaïque) en phase α, les niveaux hauts de la bande de valence sont formés par l'hybridation des orbitales Pb 6s et X 5p (X étant l'anion halogène) tandis que le minimum de la bande de conduction correspond à l'orbitale Pb 6p produisant ainsi un gap direct [15]. Cette propriété de gap direct donne à ces Pvk un coefficient d'absorption particulièrement élevé de l'ordre de 1×10^5 cm^{-1} pour une longueur d'onde λ de 590 nm (en comparaison, le Si, de gap indirect, a un coefficient d'absorption de l'ordre de 5×10^3 cm^{-1} à $\lambda = 590$ nm) [46]. Ceci justifie donc l'emploi de photo-absorbeur en Pvk de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur dans des cellules photovoltaïques de couches minces.

La souplesse des Pvk face à la taille des ions constitutifs permet aussi de varier différentes propriétés opto-électroniques dont la largeur du gap. En effet la structure cristalline, impactée principalement par le cation A, et la nature chimique des ions halogénures

7. La taille des ions organiques est généralement très supérieure à celle des ions inorganiques et empêche leur incorporation dans beaucoup de systèmes cristallins.

employés influent sur la structure de bande et donc la largeur de gap. Ainsi, à température ambiante, une Pvk inorganique $CsPbCl_3$ présente un gap optique direct d'environ 3,0 eV tandis qu'une Pvk $MAPbI_3$ présente un gap optique direct d'environ 1,58 eV [43]. Si la taille du cation A influe dans une certaine mesure sur la valeur de gap, le rapport stœchiométrique des différents ions halogènures X employés permet de varier de manière conséquente avec une relative finesse la valeur d'E_g [47, 48]. Cette possibilité d'ajuster la taille du gap est une propriété intéressante des Pvk pour une application photovoltaïque puisque cela permet en théorie de s'approcher de l'énergie de gap optimale pour maximiser le rendement (voir figure 1.4).

Les valeurs des énergies de liaisons excitoniques dans les Pvk organo-métalliques à base de plomb rapportées dans la littérature sont de l'ordre de quelques meV à quelques dizaines de meV [15,48,49]. Par conséquent, pour une large proportion de ces matériaux Pvk, leurs excitons sont dissociés à température ambiante et les électrons et trous sont libres de se mouvoir dans la bande de conduction et de valence respectivement. En outre, les masses effectives des trous et électrons libres dans les Pvk organo-métalliques halogénées sont relativement faibles conduisant à des mobilités de porteurs pouvant varier de l'ordre du $cm^2V^{-1}s^{-1}$ à la dizaine de $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [15,48]. Ces ordres de grandeurs sont élevés par rapport aux semi-conducteurs organiques mais restent inférieurs à ce qu'on retrouve dans des semi-conducteurs inorganiques intéressants pour le photovoltaïque comme le Si (où la mobilité des électrons est telle que $\mu_e \approx 1\ 300\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ et celle des trous est environ $\mu_h \approx 280\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ [50]). Néanmoins, associées à des durées de vie de porteurs relativement longues pour des semi-conducteurs de gap direct (de l'ordre de plusieurs dizaines de micro-seconde [48]), ces mobilités donnent lieu à des longueurs de diffusion de plusieurs centaines de nm à plusieurs µm pour ces deux types de porteurs (selon la nature mono- ou poly-cristalline du volume de Pvk considéré) [15,48]. Sachant que les cellules photovoltaïques à base de Pvk font partie de la famille des cellules de couches minces, avec une épaisseur du photo-absorbeur typiquement inférieure au µm, ceci permet l'extraction des porteurs de charges photo-générés hors de la Pvk avant qu'ils ne recombinent.

Par ailleurs, la Pvk se trouve être un matériau qui, en plus de la grande adaptabilité de la structure cristalline, permet un transport ionique dans le volume du matériau [43]. En effet, les énergies d'activations au transport ionique des différentes espèces ioniques A^+, B^{2+} et X^- peuvent être aussi basses que 0,36 eV [51]. Ces espèces peuvent donc être facilement mises en mouvement à l'application de forces électromotrices. En cellule, cela implique une accumulation réversible des ions aux interfaces entre le photo-absorbeur et les couches sélectives de charges. En fonction des conditions d'illumination, de température et de mise sous tension, l'accumulation de ces ions peut écranter les champs électriques internes aux interfaces et modifier l'extraction des électrons et trous hors de la Pvk. Un tel effet se traduit par une éventuelle hystérèse de la réponse à une excitation électrique remarquée dans de très nombreux cas de cellules photovoltaïques à base de Pvk [43].

Les films sont également connus pour présenter une densité de défauts cristallins élevés [52]. Les mobilités ioniques et le fait que les films de Pvk organo-métallique halogénée employés dans les cellules à base de Pvk soient poly-cristallins induisent de fortes densités de défauts dans le réseau cristallin [51, 53, 54]. De tels défauts sont généralement particulièrement néfastes dans les semi-conducteurs utilisés comme photo-absorbeur car

ils augmentent considérablement le taux de recombinaisons non-radiatives. Cependant, en raison de la formation particulière de la bande interdite de ces Pvk (définie par l'hybridation des orbitales 6s du plomb et 5p des ions halogénures pour la bande de valence et par l'orbitale 6p du plomb pour la bande de conduction) la plupart des niveaux d'énergie des défauts cristallins se situent dans les bandes de conduction ou de valence, ou très proche de leur niveau minimum et maximum respectivement. Ces défauts structuraux ne forment donc pas de niveaux pièges profonds dans le gap de la Pvk [53, 55]. Les propriétés optoélectroniques de cette dernière ne sont ainsi quasiment pas détériorées par cette densité de défauts [15, 52, 55].

1.2.2. Cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite

Le premier emploi de Pvk dans une cellule simple-jonction (SJ) photovoltaïque remonte à 2009, grâce aux travaux de Kojima *et al.* sur un type de cellule dit *à colorant* avec un rendement de conversion η d'environ 3,8 % [56] sous une illumination de 1 soleil. Trois ans plus tard, une première cellule solide intégrant un photo-absorbeur de Pvk fut réalisée avec un rendement d'environ $\eta \approx 10\,\%$ et une stabilité de fonctionnement de 500 heures [57]. Diverses améliorations des matériaux et des méthodes de fabrication permirent une évolution rapide des rendements jusqu'à quasiment 18 % en 2014 [58] comme en témoigne la figure 1.8. Une telle amélioration a été rendue possible par des matériaux Pvk de plus en plus performants notamment avec le développement de Pvk multi-halogénées d'abord puis multi-cations ensuite (c'est-à-dire employant plusieurs éléments halogènes en place X et différents cations en place A de la structure ABX_3 respectivement). À ce stade, la structure des cellules Pvk est telle que schématisée en figure 1.9.a ou telle qu'en figure 1.9.b. En partant du verre comme substrat de fabrication (côté qui sera exposé à la lumière), une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC) servant d'électrode et une couche sélective d'électron (ESL) inorganique (le plus souvent en dioxide de titane TiO_2) sont successivement déposées. Une structure mésoporeuse du même matériau que l'ESL compacte est ensuite formée au-dessus. Une solution de précurseurs de Pvk est infiltrée dans cette structure et cristallise sur le squelette formé par le matériau sélectif des électrons. Un matériau sélectif des trous (généralement organique) est alors à son tour infiltré dans la structure mésoporeuse (1.9.a). Alternativement, la Pvk recouvre totalement la structure mésoporeuse en matériau sélectif d'électrons et une couche sélective de trous (HSL) est déposée au-dessus (figure 1.9.b). Un film métallique est enfin ajouté comme électrode inférieure.

La même année, en 2014, Zhou *et al.* ont développé une cellule SJ Pvk de structure dite *planaire*, c'est-à-dire sans interpénetration de la Pvk avec les matériaux sélectifs de charge, et ont montré un rendement $\eta \approx 19\,\%$ [58]. De nombreux groupes se sont alors penchés sur le type d'architecture planaire, schématisé en figure 1.9.c et 1.9.d. Pour ces systèmes, le photo-absorbeur est un film poly-cristallin de Pvk déposé sur un empilement verre/OTC/ESL et où la cellule est complétée par le dépôt d'une HSL et d'une électrode métallique en face arrière (cas de la structure « NIP », figure 1.9.c) ou bien à l'inverse, le film de Pvk est déposé sur un empilement de verre/OTC/HSL, l'ESL et l'électrode métallique étant ensuite déposée au-dessus de la Pvk (cas dit « PIN », figure 1.9.d).

Les deux styles d'architectures (mésoporeuses et planaires) ont tous les deux continués d'être investigués et développés par la communauté, jusqu'à ce qu'aujourd'hui une cellule

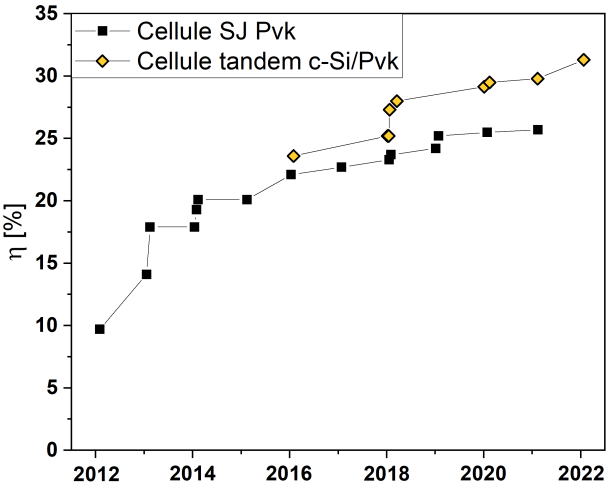

Figure 1.8. – Évolution du rendement de conversion des cellules SJ Pvk et des cellules tandem Pvk/c-Si de l'état de l'art au court du temps [59].

SJ Pvk planaire détienne le dernier record de rendement de conversion de $\eta \approx 25{,}5\,\%$ [23]. Cette valeur est proche du rendement de conversion de cellules à base de c-Si à l'état de l'art [60]. Néanmoins, contrairement à ces dernières qui sont industriellement matures, les cellules SJ Pvk restent une technologie confinée à l'échelle du laboratoire. Les cellules SJ Pvk présentant les meilleurs rendements ont ainsi une surface active de petite taille de l'ordre du cm^2 (à comparer au format M6, de 257,56 cm^2, voire M10, de 400 cm^2, des cellules à base de c-Si récemment commercialisées).

La possibilité de fabriquer des cellules SJ Pvk de grande surface représente donc actuellement un verrou technologique important dans le développement industriel de ces dispositifs. En parallèle, la poursuite de l'accroissement du rendement vers la limite radiative des cellules Pvk ($\eta_{rad} \approx 30{,}6\,\%$ pour $E_g = 1{,}6$ eV) reste aussi un enjeu majeur de recherche. Enfin, un dernier défi à surmonter pour une industrialisation pertinente de cette technologie est l'amélioration de la durée de vie des cellules SJ Pvk. En effet, en raison de la forte densité de défauts dans la structure Pvk ainsi que de la mobilité ionique, divers mécanismes de dégradation du photo-absorbeur en Pvk peuvent survenir [51, 61]. En conséquence, à l'exception de rares résultats récents remarquables [8] qui restent néanmoins loin des standards des technologies c-Si, les cellules SJ Pvk à l'état de l'art ne parviennent pas à préserver plus de 90 % de leur efficacité au-delà d'un millier d'heures d'illumination [10, 23, 64, 65]. La stabilité intrinsèque de la Pvk dépendant de multiples facteurs (espèces constitutives, présence d'additifs, dimensionnalité de la structure PVk, matériaux des couches sélectives de charges, etc.), l'exploration de nombreuses voies est nécessaire pour améliorer la durée de vie des cellules SJ Pvk.

8. Les travaux publiés par Azmi *et al.* présentent une cellule SJ Pvk « PIN » qui conserve 95 % de son rendement initial ($\eta = 24{,}3\,\%$) après 1 000 heures de fonctionnement sous 85 % d'humidité relative à 85 °C [62]. Ross *et al.* ont quant à eux développé une cellule SJ Pvk retenant 99 % de son efficacité initiale ($\eta = 19{,}1\,\%$) après 1000 heures d'illumination à 25 °C sous atmosphère inerte (N_2) [63].

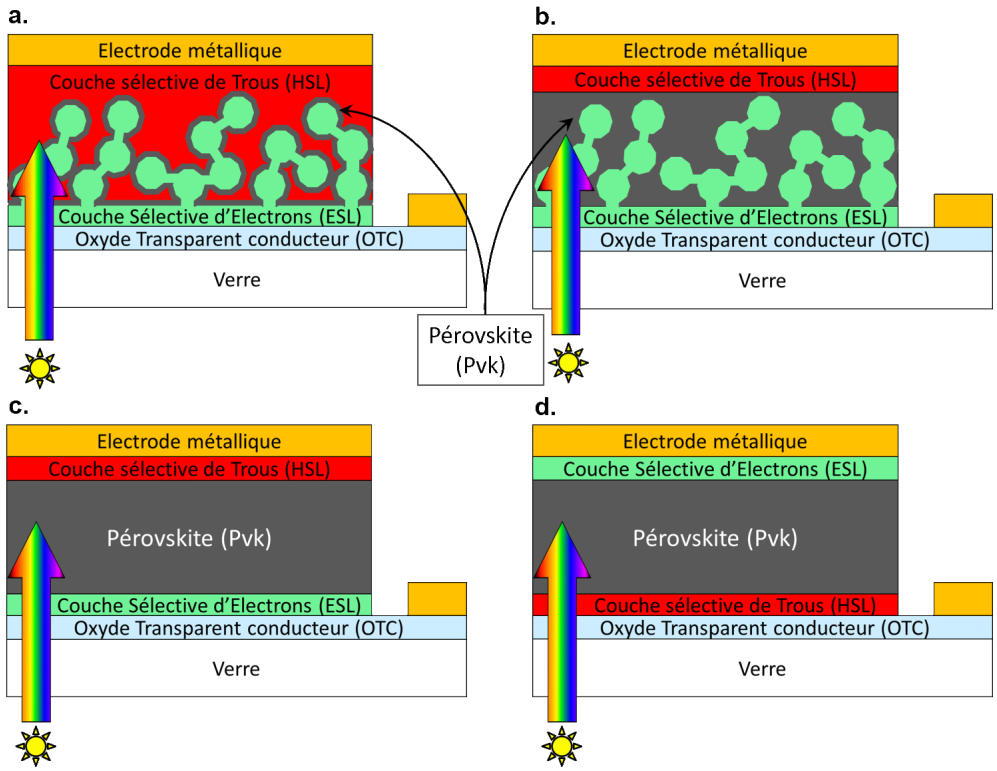

Figure 1.9. – Différentes architectures de cellules photovoltaïques SJ Pvk

1.2.3. Cellules photovoltaïques tandem silicium-pérovskite

Comme abordé précédemment (voir sous-partie 1.1.3), les pertes par thermalisation des porteurs de charges photogénérés représentent une limite intrinsèque forte du rendement de conversion. L'un des seuls [9] moyens de contourner cette limitation est l'emploi de multiples jonctions photovoltaïques, c'est-à-dire l'utilisation de multiples photo-absorbeurs le long de l'empilement dont le gap optique est de plus en plus étroit à mesure qu'on s'éloigne de la surface de la cellule. De tels systèmes permettent une meilleure exploitation du rayonnement incident puisque la distribution de l'absorption d'une très large portion du spectre solaire sur différents photo-absorbeurs implique une thermalisation nettement réduite des charges photo-générées dans chacun d'entre eux [34].

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque dite *tandem*, intégrant deux jonctions empilées l'une sur l'autre, un premier photo-absorbeur à large bande interdite E_g^{haut} absorbe les photons de hautes énergies $h\nu > E_g^{\text{haut}}$. La portion du spectre solaire de plus basse énergie non-absorbée est donc transmise au reste de l'empilement jusqu'au second photo-absorbeur de bande interdite étroite $E_g^{\text{bas}} < E_g^{\text{haut}}$ où les photons d'énergie $E_g^{\text{bas}} < h\nu < E_g^{\text{haut}}$ sont absorbés. Les paires électron-trous photo-générées dans le premier photo-absorbeur au grand gap thermalisent moins que s'ils avaient été générés dans le photo-

9. En théorie, le type de cellules photovoltaïques dit *à bande intermédiaire* permet également d'absorber un large spectre de photons en minimisant les pertes par thermalisation [66]

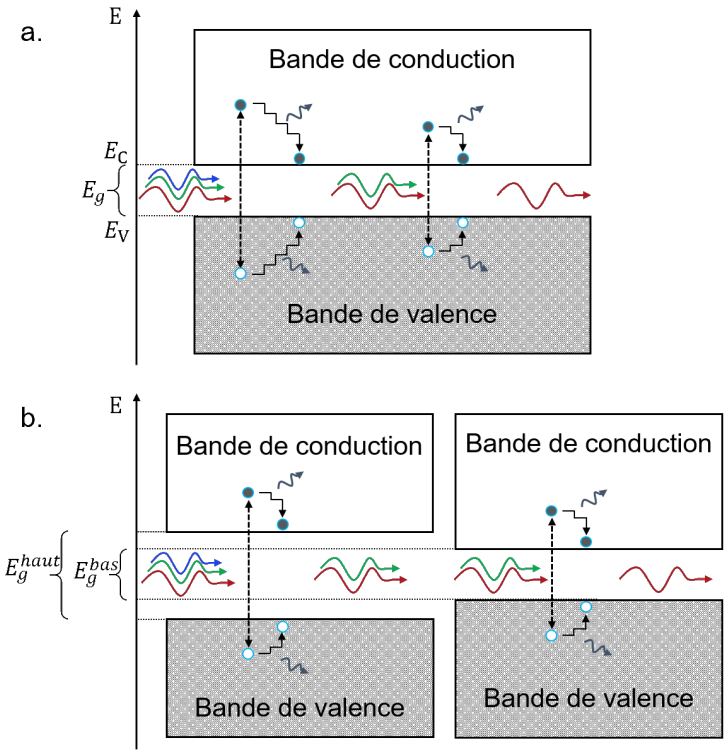

Figure 1.10. – Schéma descriptif de la réduction des pertes par thermalisation en passant d'un système SJ (a.) à un système tandem (b.).

absorbeur de petit gap, comme l'illustre le schéma en figure 1.10. De cette manière la limite radiative du rendement de conversion peut être repoussée au-delà de la limite de Shockley-Queisser définie pour une cellule SJ. Ainsi, en fonction de l'architecture de cellule considérée, la limite radiative théorique de rendement a pu être calculée comme étant de 45,7 % (avec $E_g^{haut} = 1{,}73$ eV et $E_g^{haut} = 0{,}94$ eV) ou encore 46,1 % avec $E_g^{haut} = 1{,}60$ eV et $E_g^{haut} = 0{,}94$ eV) [67].

Le concept de cellule tandem n'est pas nouveau et a été abondamment étudié notamment dans le domaine du photovoltaïque à base de semi-conducteurs III-V, qui détient les records actuels de rendement de conversion de 32,8 % et 39,5 % pour des cellules tandem triple-jonction sans concentration du rayonnement incident [60]. Cependant, les procédés employés pour la fabrication de ces cellules sont particulièrement couteux ce qui rend peu probable leur déploiement pour une utilisation massive dans nos sociétés et confine ces technologies à des marchés de niche comme les applications spatiales par exemple. En revanche, l'adaptabilité du gap optique des Pvk organo-métalliques halogénées rend ces matériaux très intéressants pour le développement de cellules tandem au coût de production compatible avec une utilisation à grande échelle. En particulier, la combinaison d'une cellule Pvk et d'une cellule à base de c-Si permet de créer ainsi une cellule tandem Pvk/c-Si semble très prometteuse.

En effet, sachant que le silicium a une largeur de bande interdite de 1,12 eV, la limite théorique radiative d'une telle cellule est de 45,1 % voire 45,3 % selon comment les deux

sous-cellules sont connectées [11]. L'énergie de gap idéale d'un photo-absorbeur en Pvk pour une application tandem se situe alors entre 1,68 eV et 1,8 eV [11, 15, 36]. En outre, la maturité industrielle des technologies photovoltaïques à base de c-Si permettrait de tirer avantage d'une chaîne de production maitrisée et déjà largement installée qu'il « suffirait » d'adapter pour l'intégration d'une cellule Pvk au-dessus des cellules en c-Si par des procédés au coût relativement faible [43, 68, 69].

Il existe différentes architectures de cellules tandem Pvk/c-Si qui peuvent être classées selon la manière dont les sous-systèmes propres à chaque photo-absorbeur sont assemblés et couplés. On distingue ainsi les cellules tandem monolithiques à deux terminaux (2-T), les cellules tandem monolithiques à trois terminaux (3-T) et les cellules tandem à quatre terminaux qui peuvent elles-mêmes être sous-catégorisées selon que le couplage entre le deux sous-systèmes soit mécanique et optique ou simplement optique [15, 34]. Ces différentes architectures sont schématisées en figure 1.11.

L'architecture 2-T (voir figure 1.11.a) est une structure monolithique où les différentes couches de la cellule Pvk sont intégrées directement au-dessus de la cellule à base de c-Si. Les deux sous-systèmes sont donc couplés optiquement et électriquement. Le courant total traverse donc l'empilement en entier et est collecté par une seule paire d'électrodes. Cette architecture nécessite une connexion des deux sous-systèmes par une couche ou une interface dite *de recombinaison*. En configuration « NIP » (respectivement « PIN »), celle-ci assure que l'extraction d'un électron (respectivement d'un trou) hors de la cellule Pvk corresponde à l'extraction d'un trou (respectivement d'un électron) hors de la cellule en c-Si. Ainsi, dans une cellule tandem 2-T, les deux sous-systèmes sont électriquement connectés en série, par conséquent le courant total est égal au plus petit courant entre celui généré dans le photo-absorbeur Pvk et le photo-absorbeur en c-Si. Une adaptation en courant qui passe par la réduction des pertes optiques et résistives et la gestion des pertes non-radiatives est donc nécessaire pour ne pas réduire le rendement [34]. A cela s'ajoute une certain nombre de contraintes de fabrication. En effet, les diverses étapes de fabrication permettant l'intégration de la cellule Pvk directement sur la cellule à base de c-Si ne doivent pas dégrader cette dernière [34, 70].

L'architecture 3-T correspond également à un empilement monolithique, cependant les deux sous-systèmes partagent un même contact sélectif en face arrière (voir figure 1.11.b.). Cela permet aux cellules 3-T de ne pas être soumises à la nécessité de l'adaptation en courant comme dans les cellules 2-T [71]. Ce type de structure fait toutefois face aux mêmes problématiques de fabrication pour ne pas dégrader la cellule en c-Si, auxquelles s'ajoute une éventuelle difficulté de mise en module pour la gestion des trois connexions. [72]

L'architecture 4-T peut quant à elle correspondre soit à un empilement mécanique d'une cellule Pvk sur une cellule c-Si (voir figure 1.11.c) soit à un système plus complexe où un dioptre dissocie les parties de hautes et basses énergies du spectre solaire incident pour les rediriger vers la cellule Pvk et la cellule en c-Si qui sont physiquement séparées (voir figure 1.11.d). Dans les deux cas, ce type d'architecture permet de fabriquer les cellules Pvk et c-Si indépendamment l'une de l'autre. De plus il n'y a pas d'adaptation en courant requise puisque les deux sous-systèmes sont électriquement découplés. Cela implique en revanche une collection du courant individuelle aux bornes de chaque sous-système, pouvant engendrer des complications d'interconnexion en modules photovoltaïques [73]. En outre, deux électrodes transparentes supplémentaires par rapport au

cas 2-T sont nécessaires, ce qui peut engendrer plus de pertes optiques.

Le développement concret de cellules tandem Pvk/c-Si a commencé en 2014 avec les travaux de Löper *et al.* et une première cellule tandem 4-T expérimentale montrant 13,4 % de rendement de conversion [68]. Ce n'est toutefois qu'en 2017 que les travaux de Bush *et al.* ont donné lieu à la fabrication d'une cellule tandem Pvk/c-Si (2-T en l'occurrence) dont le rendement $\eta \approx 23{,}6\,\%$ dépassait pour la première fois celui des cellules SJ Pvk de l'état de l'art [74]. En 2020, Al-Ashouri *et al.* ont pu montrer une cellule Pvk/c-Si 2-T dont le rendement $\eta \approx 29{,}15\,\%$ dépassait les records de rendements des cellules SJ à base de c-Si en s'approchant de la limite de rendement de ces dernières [75]. La même année, une cellule tandem Pvk/Si 4-T avec une efficacité $\eta \approx 28{,}2\,\%$ fut développée par le groupe de Chen *et al.* [76]. Enfin, récemment, en 2022, un groupe suisse du CSEM-EPFL a développé une cellule tandem au rendement record $\eta \approx 31{,}3\,\%$ pour une surface active de 1,17 cm^2 environ [59].

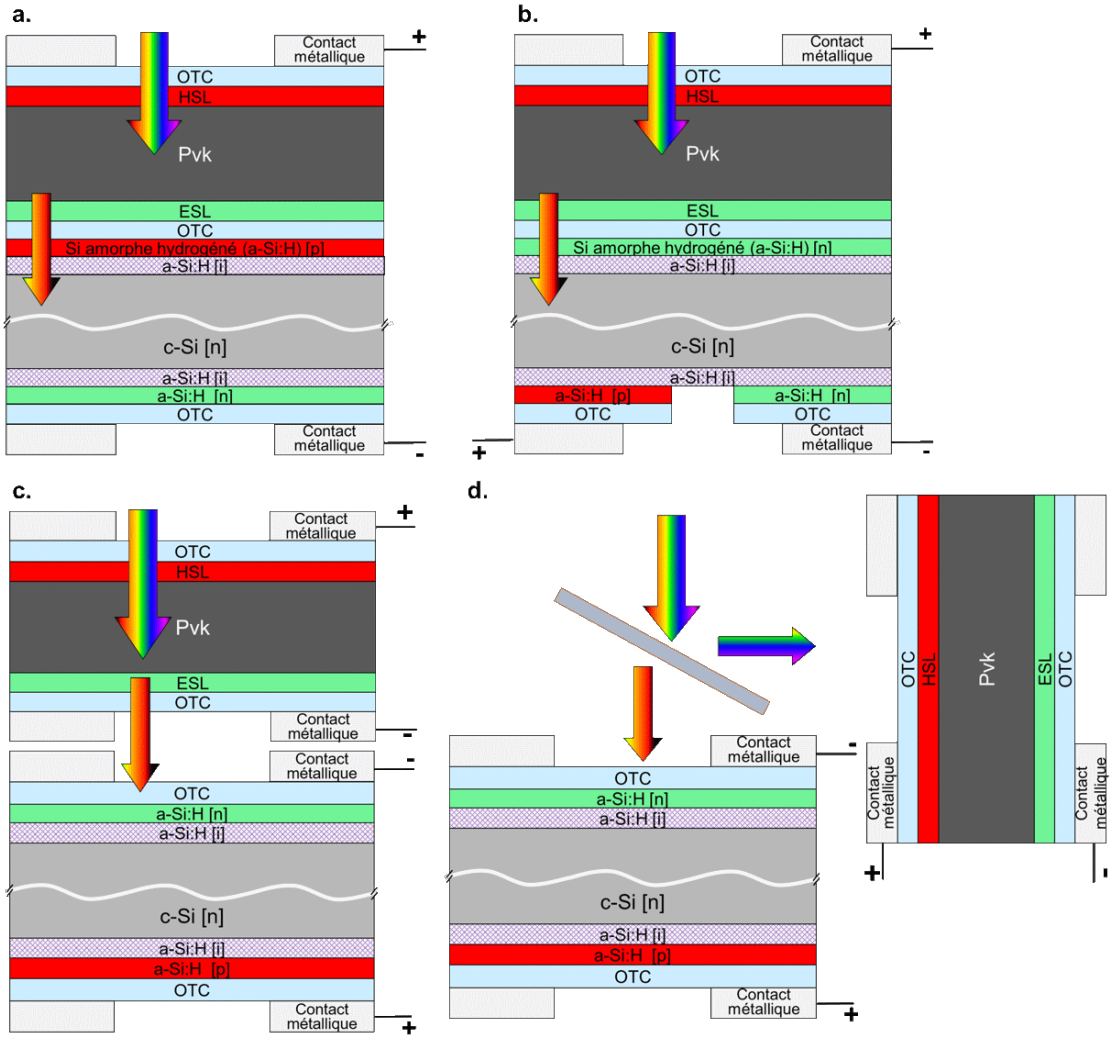

Figure 1.11. – Schéma de la structure simplifié d'une cellule tandem Pvk/c-Si 2-T (a.), 3-T (b.), 4-T mécaniquement empilée (c.) et 4-T par dissociation optique (d.). Dans cet exemple, la configuration « NIP » est adoptée pour l'ensemble des cellules schématisées avec une cellule à hétérojonction de c-Si pour le sous-système de petit gap.

1.3. Couche sélective d'électrons en SnO_2 déposée par ALD dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite

1.3.1. Couche sélective d'électrons dans les cellules à base de pérovkite

Comme on a pu le voir au travers des différents schémas présentés, une cellule photovoltaïque SJ Pvk tout comme le sous-système à base de Pvk d'une cellule tandem Pvk/c-Si comporte une couche fonctionnelle dénommée couche sélective d'électrons (ESL). Cette couche a pour but d'extraire les électrons hors de la Pvk tout en bloquant les trous photo-générés dans la Pvk afin que seuls les premiers puissent atteindre le contact correspondant (ou la couche de recombinaison pour une cellule tandem 2-T). En outre, la transparence de l'ESL est nécessaire sur la gamme des longueurs d'onde [300 ; 800] nm qui doivent être absorbées par la Pvk (cas SJ NIP ou tandem PIN) ou sur la gamme des longueurs d'ondes [750 1 200] nm devant être absorbées dans le Si (cas tandem NIP et PIN). Il faut également assurer que la couche soit couvrante et qu'elle ait une bonne conductivité électronique transverse pour ne pas augmenter la résistance série de la cellule. Enfin, dans une structure NIP, la Pvk doit pouvoir croître et cristalliser en un film homogène sur cette ESL, tandis que dans une structure PIN, le dépôt de l'ESL ne doit pas dégrader la Pvk sous-jacente.

Différents matériaux peuvent jouer le rôle d'ESL pour un photo-absorbeur en Pvk. Des matériaux organiques, majoritairement de la famille des dérivés du fullerène (C_{60}), sont couramment employés, notamment en structure PIN [77–80]. Ces matériaux présentent cependant diverses limitations, notamment parce qu'ils occasionnent des pertes optiques par absorption parasite, qu'ils peuvent former une interface recombinante avec la Pvk, que leur relativement faible photo-thermo-stabilité en atmosphère humide peut promouvoir la dégradation de la Pvk et qu'ils ont un coût relativement élevé [81–84]. Des oxydes de métaux sont également communément utilisés pour la fabrication d'ESL. Historiquement, le dioxyde de titane (TiO_2) a été majoritairement employé dans les cellules SJ Pvk (le plus souvent d'architecture NIP mésoporeuse) [57, 85–89] et avec des résultats au niveau de l'état de l'art [10, 64]. Ce matériau fait en effet partie des oxydes métalliques dits *de type N*, c'est-à-dire dont des défauts intrinsèques sont des donneurs d'électrons, engendrant naturellement un dopage de type N. Toutefois, le TiO_2 est relativement sensible aux ultra-violets et peut photo-catalyser la dégradation de la Pvk [90, 91]. En outre, sa vitesse d'extraction relativement faible rend ce matériau peu adapté à un usage en cellules planaires puisqu'une grande aire de contact ESL/Pvk est nécessaire pour compenser cette propriété (voir 1.9) [19, 84]. Si la structure mésoporeurse permet de dépasser cette limitation, la formation d'une telle structure requiert des températures de procédé élevées (supérieures à 400 °C) non-adaptées à des substrats sensibles aux hautes températures (par exemple une cellule SHJ comme sous-système c-Si en cellule tandem Pvk/c-Si, ou substrat en PET [10] ou PEN [11] pour cellule SJ Pvk flexible) [92, 93].

C'est pourquoi divers groupes de recherche ont étudié la fabrication d'ESL avec d'autres oxydes métalliques de type n comme l'oxyde de niobium Nb_2O_5 ou l'oxyde de tungstène WO_3 par exemple [94, 95] ou plus abondamment l'oxyde de zinc ZnO [96–99]

10. poly(éthylène terephthalate)
11. poly(éthylène naphtalate)

et l'oxyde d'étain SnO_2 [16–19, 25, 93, 100–103]. Ces différentes études ont permis de mettre en évidence des avantages et des limitations à l'usage de ces matériaux, comme la faible stabilité chimique de la Pvk déposée sur ZnO [104].

1.3.2. ESL en SnO_2 dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite

Le SnO_2 en revanche s'est vu de plus en plus employé dans les cellules SJ Pvk planaires et dans les cellules tandem Pvk/c-Si jusqu'à pouvoir être considéré aujourd'hui comme un matériau standard pour la fabrication d'ESL dans ces types de cellules photovoltaïques [93]. Depuis une première utilisation par Weijun Ke *et al.* en 2015 [16] dans une cellule SJ Pvk NIP montrant 16 % de rendement, une ESL en SnO_2 se retrouve de nos jours dans les dispositifs SJ et tandem à l'état de l'art [23, 65, 75].

1.3.2.1. Propriétés du SnO_2

Les raisons de ce succès sont liées à diverses propriétés du SnO_2 particulièrement adaptées à un usage comme ESL. Tout d'abord, le SnO_2 est un matériau non toxique constitué d'éléments abondants qui peut se trouver le plus généralement sous diverses formes cristallines. La plus abondante de ces formes est la phase rutile (le cristal de SnO_2 est alors désigné par le terme de cassitérite) [105]. Ce matériau peut aussi se trouver sous forme amorphe et pourra alors se voir cristallisé dans la phase rutile par des recuits [106]. Comme le TiO_2, cet oxyde est naturellement dopé n par la présence de lacunes d'oxygène [107]. En couche mince, le SnO_2 présente une large bande interdite, d'énergie de gap allant de 3,6 eV (pour une couche très cristalline) à plus de 4,4 eV (pour une couche amorphe), lui assurant une grande transparence sur le spectre visible et infra-rouge [91, 93, 108]. De plus le SnO_2 peut présenter une conductivité électrique ainsi qu'une mobilité électronique relativement élevées [19, 91, 107]. En outre l'affinité électronique assez importante du SnO_2 permet généralement un bon alignement des bandes de conduction à l'interface avec diverses Pvk usuellement employées en cellules photovoltaïques selon divers auteurs [16, 19, 24]. Enfin, ce matériau est un oxyde relativement stable chimiquement lui permettant de résister aux solvants pouvant être utilisés lors des dépôts de Pvk. De même le SnO_2 n'est pas connu pour catalyser des réactions de dégradation dans les cellules à base de Pvk [25, 93, 109, 110].

Par ailleurs, le SnO_2 a la possibilité d'être déposé sous forme de couche mince par une grande diversité de techniques, qui peuvent être réparties en deux grandes catégories : les dépôts par voie sous vide et les dépôts par voie liquide. On compte dans le premier cas les diverses techniques de dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (respectivement PVD et CVD) avec entre autres la pulvérisation cathodique [111], l'évaporation (thermique ou par faisceau d'ion) [112] ou l'ALD [24, 25]. Les dépôts par voie liquide du SnO_2 sont également nombreux : spin-coating de précurseurs et réactifs chimiques en solution (méthode *sol-gel*) [101], spin-coating [19] ou pulvérisation [113] d'une solution colloïdale de nano-particules, trempage en bain chimique (CBD) [20], ou encore des revêtements par *slot-die* ou *blade-coating* d'une solution colloïdale de nano-particules [114]. La plupart de ces techniques de dépôts peuvent de plus être réalisées à des températures inférieures à 200 °C et sont donc compatibles avec des substrats plastiques flexibles et avec la fabrication de cellules tandem Pvk/c-Si sur cellules SHJ qui sont sensibles aux

températures élevées [91, 93].

Dans la plupart des cas rapportés dans la littérature, la fabrication d'ESL en SnO_2 passe par un procédé en voie liquide avec en grande majorité un dépôt par spin-coating, en particulier pour les cellules à haut rendement [12] [16, 17, 19, 23, 65, 100, 101, 116–118]. Cependant, le procédé de spin-coating n'est pas adapté pour déposer une couche mince de quelques dizaines de nanomètres sur de larges surfaces, possiblement texturées ce qui pose problème face au nécessaire changement d'échelle de la taille des cellules SJ Pvk et des cellules tandem Pvk/c-Si pour un développement industriel [119, 120].

1.3.2.2. Intérêts et limitations d'un dépôt par ALD d'ESL en SnO_2 dans les cellules photovoltaïques à base de Pérovskite

Un dépôt en phase vapeur ne présente pas le genre d'inconvénients sus-mentionnés. Parmi les différents procédés PVD et CVD possibles, le dépôt chimique par flux alternés ou ALD apparaît particulièrement intéressant. En effet, comme il sera vu dans une partie spécifique (2.1.5.1), la croissance ALD de couche mince de SnO_2 permet en théorie la fabrication d'une ESL d'épaisseur homogène et de topographie conforme au substrat quelle que soient la taille et la texturation de ce dernier. De plus, la nature même du procédé ALD offre un contrôle fin de l'épaisseur de l'ESL à l'échelle du nm [121, 122]. Enfin, il a été rapporté que les couches de SnO_2 déposées par ALD présentaient une densité élevée, conduisant à un taux de pénétration de vapeur d'eau aussi faible que 1×10^{-6} gm^{-2} par jour [123]. Une telle caractéristique pourrait améliorer la résistance des dispositifs à base de Pvk à la dégradation due à l'humidité de même qu'elle pourrait contraindre les produits de dégradation à demeurer dans le film de Pvk, ce qui a pu également être montré comme bénéfique pour la durée de vie des cellules à base de Pvk [124].

Les tableaux 1.1 et 1.2 résument les différents emplois de SnO_2^{ALD} dans les cellules photovoltaïques SJ et tandem à base de Pvk respectivement. J-P Correa-Baena *et al.* ont dès 2015 réalisé une cellule SJ Pvk NIP fonctionnelle avec une ESL en SnO_2 déposée par ALD (SnO_2^{ALD}) pour un rendement mesuré à environ $\eta \approx 18{,}4\,\%$ [24]. Leur étude a ainsi pu montrer la supériorité de l'ESL en SnO_2^{ALD} par rapport à une ESL en TiO_2 déposée par ALD, notamment due à un meilleur alignement des bandes de conductions à l'interface ESL/Pvk [24]. L'année suivante, les travaux de C Wang *et al.* ont pu montrer des cellules SJ Pvk au rendement également supérieur à 18 % intégrant une ESL déposée par ALD assisté par plasma à une température d'uniquement 100 °C. Ils ont toutefois eu besoin de recourir à une passivation d'interface via une mono-couche auto-assemblée (SAM) de C_{60} entre la Pvk et leur SnO_2^{ALD} [25]. De même, J-P Correa-Baena *et al.* ont pu repousser un peu plus la limite de rendement de leur cellule SJ Pvk entre autre en intégrant une couche d'interface en oxyde de gallium (Ga_2O_3) entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk [125]. De leur côté, Y Lee *et al.* ont proposé que des résidus de précurseurs du procédé ALD dans les couches de SnO_2^{ALD} permettaient une passivation de ces dernières qui serait nécessaire à leur efficacité comme ESL dans les cellules SJ Pvk [102]. Si Aygüler *et al.*

12. Sauf pour le cas des cellules tandem d'architecture PIN, pour lequel un dépôt en phase vapeur est généralement employé. Cependant, la couche de SnO_2 n'est pas en contact direct avec la Pvk et agit plus comme une couche *tampon* entre un matériau sélectif (le plus souvent organique) et l'oxyde transparent conducteur [75, 115]

ont montré à leur tour l'importance d'un alignement des bandes favorable, notamment du niveau de Fermi, entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk, leur cellules sans couche de passivation à l'interface ont présenté des rendements limités [27]. Même récemment, les travaux très complets de Martínez-Puente *et al.* sur l'influence de divers paramètres de procédé ALD sur la structure de bandes de couches SnO_2^{ALD} ont conduit à un rendement maximum de $\eta \approx 15{,}15\,\%$ [126].

Ainsi, les différentes études sur l'emploi du SnO_2^{ALD} comme ESL qui suivirent celle initiale de Correa-Baena [24] n'ont pas permis l'obtention de cellules aux performances équivalentes à celles basées sur les méthodes de dépôt par voie liquide [19,21,23,65,117]. Par conséquent la vue d'ensemble de ces travaux met en évidence qu'une limitation de ces performances serait induite par le dépôt par ALD de l'ESL en SnO_2. Cette limitation peut avoir des causes multiples, et l'examen de la littérature pointe déjà d'éventuels alignements défavorables des bandes [27,119,126] et la nécessité de passiver une interface SnO_2^{ALD}/Pvk qui serait fortement recombinante [25,102,125,127].

1.3.2.3. Croissance par ALD de SnO_2

Les premiers dépôts de SnO_2 par ALD remontent aux années 1990 avec notamment les travaux de Viirola et Niinistö [128]. Les précurseurs les plus employés étaient alors le chlorure d'étain $SnCl_4$ et l'iodure d'étain SnI_4 qui étaient oxydés par de l'eau H_2O ou du dioxygène O_2, mais demandaient de hautes températures de procédé [128–131]. Par exemple, dans leur étude sur l'ALD du SnO_2 selon la relation :

$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4HCl$$

Viirola et Niinistö ont pu déterminer que la fenêtre ALD se situait entre 500 °C et 550 °C à une pression d'environ 2 mbar [128].

Grâce à leurs études de la croissance de films de SnO_2 par ALD à partir de $SnCl_4$ en fonction de divers réactifs (H_2O, O_2 et peroxyde d'hydrogène H_2O_2), A. Tarre *et al.* étendirent les fenêtres ALD possibles en terme de température de 250 °C à 500 °C dans le cas du H_2O_2 et de 500 °C à 750 °C pour le O_2 [132,133]. Le même groupe a également rapporté la croissance ALD de SnO_2 amorphe à des températures inférieures à 300 °C en faisant réagir du $SnCl_4$ avec du H_2O à environ 1 mbar, mais la vitesse de croissance était néanmoins particulièrement faible (environ 0,17 Å par cycle) [134]. Les différentes fenêtres de température qui ont été ainsi déterminées ont pu mettre en évidence que le caractère cristallin de la couche dépendait particulièrement de la nature du couple précurseur-réactif utilisé pour une certaine température de dépôt [131].

En 2008, Elam *et al.* proposèrent l'utilisation d'un précurseur organo-métallique, le tétrakis(diméthylamine) d'étain ($C_8H_{24}N_4Sn$ – TDMASn) (formule chimique dessinée en figure 1.12), à faire réagir par du H_2O, du H_2O_2 ou de l'ozone O_3 en remplacement des précurseurs halogénés qui peuvent présenter des problèmes de corrosion [135]. Ils mirent en évidence que la vitesse de croissance la plus élevée (de plus de 1,3 Å par cycle) était obtenue pour le couple TDMASn–H_2O_2, pour une fenêtre ALD comprise entre 100 °C et 200 °C environ à une pression optimale de 1,33 mbar [135]. La réaction

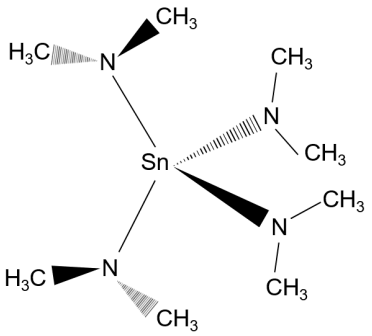

Figure 1.12. – Structure chimique du TDMASn.

proposée pour ce procédé est la suivante [135] :

$$OH_x^* + Sn((CH_3)_2N)_4 \longrightarrow (O)_xSn((CH_3)_2N)_{4-x}^* + x(CH_3)_2NH$$

pour le premier demi-cycle ALD, suivie de :

$$(O)_xSn((CH_3)_2N)_{4-x}^* + 2H_2O_2 \longrightarrow O_2Sn(OH)_x^* + (4-x)(CH_3)_2NH + O_2$$

où x représente le nombre de ligands dans la chambre qui réagissent avec les x sites d'adsorption disponibles en surface. Le caractère * distingue quant à lui les espèces qui sont fixées en surface du substrat des espèces gazeuses.

De manière générale, les films de SnO_2 obtenus par ALD via la décomposition de TDMASn par H_2O, H_2O_2 ou O_3 sont amorphes pour des températures de dépôt inférieures à 200 °C et présentent une légère déficience en O (c'est-à-dire qu'ils sont plus ou moins sous-stœchiométriques) [131, 135, 136]. Dans leurs travaux sur le dépôt de SnO_2^{ALD} avec le couple TDMASn—H_2O_2, Choi *et al.* viennent contredire ce dernier point en avançant un rapport de concentration $\frac{[O]}{[Sn]}$ sur-stœchiométrique dans leurs films [137]. Cependant, ils n'ont pas pu déterminer quelle proportion d'espèces O était associée à du SnO_2 par rapport à d'autres espèces comme des groupes hydroxyles $-OH$ [137]. Ces différentes études montrent néanmoins des résultats de caractérisations optiques qui concordent avec la possibilité d'obtenir, selon les paramètres de dépôt, une phase majoritaire de SnO_2 dans des films ayant un gap optique compris dans l'intervalle [3,6 ; 4,36] eV et un indice de réfraction compris entre 1,8 et 2 [131, 135, 137, 138].

Table 1.1. – Différents emplois d'une couche de SnO_2^{ALD} dans les cellules SJ Pvk. Bien que non-exhaustive, cette liste se veut représentative du type d'usage (structure NIP ou PIN, en combinaison avec une autre couche ou non, etc.) du SnO_2^{ALD} en tant qu'ESL.

paramètres ALD	Épaisseur	Post-traitement	Contact avec Pvk ?	Couche associée	Architecture	Remarques	Année	Référence
Cellules SJ Pvk								
TDMASn + O_3 ; 118 °C	15 nm	//	Oui	//	NIP	$\eta \approx 18\,\%$; Meilleur alignement de la bande de conduction avec Pvk que dans le cas du TiO_2	2015	Correa-Baena *et al.* [24]
TDMASn + plasma O_2 ; 100 °C	15 nm	//	Non	C_{60}-SAM	NIP	$\eta \approx 19\,\%$, nécessité de passiver l'interface avec Pvk	2016	Wang *et al.* [25]
TDMASn + plasma O_2 ; 100 °C	15 nm	Recuit à 100 °C + H_2O	Non	C_{60}-SAM	NIP	$\eta \approx 18\,\%$; meilleure extraction des électrons grâce au post-traitement qui supprime les résidus de précurseur	2017	Wang *et al.* [139]
TDMASn + O_3 ; 118 °C	15 nm	//	Non	Ga_2O_3	NIP	$\eta \approx 22\,\%$; passivation de l'interface avec Pvk par ajout de Ga_2O_3	2017	Correa-Baena *et al.* [125]
TDMASn + O_3 ; 118 °C	10 nm	Recuits de 125 °C à 300 °C à l'air	Oui	//	NIP	$\eta \approx 16{,}1\,\%$; la densité de défauts à l'interface SnO_2/Pvk est modifiable par recuit	2018	Aygüler *et al.* [27]
TDMASn + O_3 ; 100 °C	20 nm	Recuits à l'air de 180 °C et 300 °C	Oui	//	NIP	$\eta \approx 20\,\%$; résidus de précurseur après recuit à 180 °C passivent l'interface avec Pvk	2018	Lee *et al.* [28]
TDMASn + O_3 ; 118 °C	15 nm	//	Non	PCBM-PMMA	NIP	$\eta \approx 20{,}35\,\%$; interface avec Pvk passivée par couche organique	2018	Turren-Cruz *et al.* [140]
TDMASn + H_2O ; 80 °C	20 nm	//	Non	PCBM/Al : ZnO	PIN	$\eta \approx 12{,}7\,\%$; SnO_2^{ALD} employé ici comme couche tampon imperméable plutôt qu'ESL	2018	[141]
TDMASn + O_3 ; 100 °C	12 nm	Recuits à l'air 180 °C et 300 °C	Oui	//	NIP	$\eta \approx 18{,}3\,\%$; meilleures propriétés électriques après recuit à 180 °C induisant de meilleures performances en cellule	2019	Jeong *et al.* [29]

Table 1.2. – Pour faire suite au tableau 1.1, celui-ci résume les différents emplois d'une couche de SnO_2^{ALD} dans les cellules tandem Pvk/c-Si.

paramètres ALD	Épaisseur	Post-traitement	Contact avec Pvk ?	Couche associée	Architecture	Remarques	Année	Référence
Cellules tandem Pvk/c-Si								
TDMASn + O_3 ; 118 °C	15 nm	//	Oui	//	NIP	$\eta \approx 18\,\%$	2016	Albrecht *et al.* [142]
TDMASn + H_2O ; 100 °C	4 nm	//	Non	LiF/PCBM	PIN	$\eta \approx 23{,}6\,\%$, SnO_2^{ALD} utilisé comme couche tampon	2017	Bush *et al.* [74]
TDMASn + H_2O ; 100 °C	10 nm	//	Non	LiF/C_{60}	PIN	$\eta \approx 25{,}2$; SnO_2^{ALD} utilisé comme couche tampon	2018	Sahli *et al.* [115]
TDMASn + H_2O ; ?°C	20 nm	//	Non	C_{60}	PIN	$\eta \approx 25{,}5\,\%$, SnO_2^{ALD} utilisé comme couche tampon	2018	Jost *et al.* [143]
TDMASn + H_2O ; 80 °C	20 nm	//	Non	LiF/C_{60}	PIN	$\eta \approx 29{,}15\,\%$, SnO_2^{ALD} utilisé comme couche tampon	2020	Al-Ashouri *et al.* [75]

Chapitre 2.

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les procédés permettant la fabrication des cellules photovoltaïques SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si et des échantillons de tests étudiés au cour du projet de thèse. Dans un second temps, les différents outils de caractérisation utilisés sont présentés et les procédés de mesure mis en œuvre sont détaillés.

2.1. Procédés de fabrication

Cette première partie débute par la définition des différents types de substrats utilisés au cours de la thèse et de leur éventuelle préparation avant emploi. Après la description des différentes solutions utilisées pour les dépôts de couches minces par voie liquide, les protocoles de fabrication de cellules photovoltaïques SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si de référence d'architecture dite « NIP » sont détaillés. Les modifications par rapport à ces protocoles lors de la fabrication de cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL différente sont ensuite décrites, en accentuant notamment sur le dépôt de SnO_2^{ALD}.Des échantillons dédiés à la caractérisation de couches minces sont fabriqués avec les mêmes protocoles mais sans aller jusqu'à la réalisation de l'empilement complet de la cellule. Leur substrat est aussi le plus souvent différent que dans le cas de la fabrication d'une cellule.

2.1.1. Définition, préparation et nettoyage des substrats

Les cellules photovoltaïques et les divers échantillons de tests fabriqués pour les études menées au cours de la thèse ont été réalisés à partir de substrats divers (verre, verre/ITO, c-Si...) regroupés et présentés dans le tableau 2.1.

2.1.1.1. Nettoyage des substrats de verre et de verre/ITO

Avant toute utilisation, les substrats de verre ou de quartz (type 1 ou type 1 bis, tableau 2.1) et de verre/ITO (type 2, tableau 2.1) subissent la série d'étapes de nettoyage détaillée ci-dessous :

- *Étape 1* : Bain d'acétone sous ultra-sons pendant 5 minutes ;
- *Étape 2* : Vidange et renouvellement de l'étape 1 ;
- *Étape 3* : Bain d'isopropanol sous ultra-sons pendant 5 minutes ;
- *Étape 4* : Vidange et renouvellement de l'étape 3 ;
- *Étape 5* : Bain d'eau dé-ionisée sous ultra-sons pendant 5 minutes ;

Table 2.1. – Différents types de substrats ayant servi à la réalisation des échantillons de caractérisation de couches minces ou à la fabrication des cellules photovoltaïques étudiés au cours de la thèse.

Type	Nature	Fournisseur	Dimensions	Résistivité	État de surface	Usage
Type 1 : Verre Type 1 bis : Quartz	Lame de verre sodocalcique Lame de quartz	Eagle XG (modèle Corning)	dimensions : 25×25 mm$^2\times1$ mm, 25×17 mm$^2\times1$ mm ou $14{,}1\times14{,}1$ mm$^2\times1$ mm	*isolant*		Échantillons de caractérisation de couches minces
Type 2 : Verre/ ITO	Empilement d'une couche mince d'ITO sur plaque de verre sodocalcique	Visiontek (ITOGLASS 07P)	épaisseur ITO : 200 nm ; dimensions latérales : 25×25 mm^2 ou 25×17 mm^2	$\rho\approx1{,}4\times10^{-4}$ Ω cm	non-gravé gravé sur 7×17 mm^2	Échantillons de caractérisation de couches minces & cellules SJ Pvk intégrant du SnO_2^{ALD} Cellules SJ Pvk de référence
Type 3 : c-Si texturé	Plaquette de c-Si issue d'un procédé *czochralski* (CZ) d'orientation cristalline (100) dopée N par adjonction de P	Longi, Norsun	épaisseur : 180 µm ; format M2 : $15{,}675\times15{,}675$ cm^2	$0{,}5\leq\rho\leq1{,}5$ Ω cm	Texturation (KOH) : pyramides de ($3\leq$ hauteur moyenne≤5 µm) à base carrée dont les facettes présentent l'orientation (111)	Échantillons de caractérisation de couches minces
Type 4 : c-Si polis	Plaquette ou fragment de c-Si dopé N issue d'un procédé *float zone* (FZ) présentant l'orientation cristalline (100) en surface	Topsil	épaisseur : 250 µm	$1\leq\rho\leq5$ Ω cm	Mécano-chimiquement poli(CMP)	Échantillons de caractérisation de couches minces Cellules tandem Pvk/c-Si

- *Étape 6* : Vidange et renouvellement de l'étape 5 ;
- *Étape 7* : Séchage des substrats sous jet d'air anhydre puis en étuve à 100 °C pendant une heure.

A la suite de ces nettoyages, les substrats sont stockés sous air dans des boîtes les protégeant de tout dépôt de poussière.

2.1.1.2. Nettoyage des substrats de c-Si

Les plaquettes de c-Si texturées (substrats de type 3, tableau 2.1) n'ayant servi qu'à la fabrication d'échantillons de test de la capacité à déposer une couche mince sur substrat texturé, aucun nettoyage supplémentaire à celui du fabriquant n'est appliqué.

Les substrats de c-Si polis chimiquement ou CMP (substrats de type 4, tableau 2.1) sont préparés différemment selon leur usage final. Les fragments de c-Si sont obtenus par clivage de plaquettes de c-Si dont les spécificités ont été définies dans le tableau tableau 2.1. Les fragments clivés sont ensuite simplement soufflés par jet d'air anhydre afin d'évacuer les potentielles poussières déposées en surface avant leur stockage sous air.

Les plaquettes de c-Si polies CMP utilisées pour la fabrication de cellule tandem Pvk/c-Si subissent une attaque chimique dans un bain d'acide fluorhydrique et chlorhydrique (HF+HCl) qui abrase l'oxyde natif et tous les contaminants de surface. Ce procédé est réalisé dans les 30 minutes qui précèdent le début d'une intégration en tandem.

Si un transport de n'importe lesquels de ces substrats est envisagé, en particulier pour un dépôt ALD effectué hors site, ceux-ci sont ensachetés en boîte-à-gants (BaG) sous atmosphère inerte dans une enveloppe hermétique scellée thermiquement.

2.1.2. Préparation des solutions de dépôt

La fabrication de plusieurs types d'échantillons de tests et des cellules photovoltaïques à base de Pvk étudiés durant le projet de thèse a nécessité des dépôts de couches minces par enduction centrifuge à partir d'une solution liquide. Les prochains paragraphes décrivent la préparation de ces différentes solutions pour chaque type de couche mince.

2.1.2.1. Préparation de la solution colloïdale de SnO_2

Les couches minces de SnO_2 de référence sont déposées par spin-coating à partir d'une dispersion en solution aqueuse de nanoparticules de SnO_2. Cette solution est concentrée à 3,75 $\%_m$ en nanoparticules de SnO_2 en suspension dans l'eau dé-ionisée. Elle est obtenue par dilution d'un rapport volumique 1 : 4 d'une solution colloïdale plus concentrée issue du commerce. Le diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules va de 10 nm à 15 nm. Des mesures par microscopie électronique en transmission ont indiqué un diamètre physique inférieur, de l'ordre de 5 à 8 nm.

2.1.2.2. Préparation des solutions de précurseurs de pérovskite

Le photoabsorbeur étudié au cours de cette thèse est un film polycristallin de Pvk double-cation métallo-organique halogénée de formule :

$$FA_{0,95}Cs_{0,05}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$$

où FA désigne le cation formamidinium $CH_5N_2^+$. Le dépôt de ce matériau a été effectué par spin-coating à partir d'une solution contenant différents précurseurs. La solution des précurseurs de $FA_{0,95}Cs_{0,05}Pb(I_{0,83}Br_{0,17})_3$ est préparée en BaG par mélange des trois solutions mères de précurseurs suivantes :

- solution de $FAPbI_3$: Une certaine quantité de poudre de iodure de plomb (PbI_2) anhydre, acquise auprès du fournisseur TCI, est mélangée à une poudre de iodure de formamidinium, fournie par Greatcell, en proportion massique 2,814 : 1, correspondant à un ratio molaire 1,05 : 1. L'assemblage des poudres est ensuite dissout dans un mélange de diméthylformamide ($HCO-N(CH_3)_2$; DMF) et de diméthylsulfoxide (C_2H_6OS ; DMSO) en proportion volumique de 4 : 1 et afin d'obtenir une concentration de composés solides dans le solvant d'environ 0,75 gmL^{-1}.
- solution de $PbBr_2$: Une certaine quantité de poudre de bromure de plomb ($PbBr_2$, acquise auprès de Sigma Aldrich, est dissoute dans un mélange de DMF et DMSO (4 : 1 volumique) pour obtenir une concentration de composés solides dans le solvant d'environ 0,44 gmL^{-1}.
- solution de CsI : Une certaine quantité de poudre d'iodure de césium (CsI), fournie par Sigma Aldrich, est dissoute dans un volume de DMSO tel que la concentration de CsI soit de $0,3897\ gmL^{-1}$.

Ces solutions sont réalisées environ 24 heures avant le mélange de la solution finale de Pvk afin de garantir la dissolution complète des poudres. 30 minutes avant le dépôt des films de Pvk, les 3 solutions précédemment décrites sont mélangées dans les proportions 0,798 : 1 ; 0,163 : 1 et 0,039 : 1 par rapport au volume final pour les solutions de $FAPbI_3$, $PbBr_2$ et CsI respectivement.

2.1.2.3. Préparation de la solution de PTAA dopée

La HSL employée dans les cellules SJ Pvk étudiées au cours de ce travail de thèse est une couche de Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (de formule brute $C_6H_4N(C_6H_2(CH_3)_3)C_6H_4$, dénommé ci-après PTAA) dopée au Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)azanide ($LiC_2F_6NO_4S_2$, Li-TFSI). Cette couche est déposée par spin-coating à partir d'une solution obtenue à la suite des étapes suivantes :

- solution de PTAA : une certaine quantité de poudre de PTAA, acquise auprès d'EM Index, est dissoute dans du toluène dans la proportion de 12 gL^{-1}.
- solution de Li-TFSI : une certaine quantité de poudre de lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide ($LiC_2NO_4F_6S_2$, Li-TFSI), acquise auprès de Sigma Aldrich, est dissoute dans l'acétonitrile dans la proportion de 170 gL^{-1}.
- Dopage de la solution de PTAA : (i) Ajout d'un volume de solution de Li-TFSI dans un rapport volumique de $1,05 \times 10^{-2}$: 1. (ii) Ajout d'un volume de solution commerciale de 4-tert-Butylpyridine, achetée auprès de Sigma Aldrich, dans les

proportions volumiques de $5{,}54 \times 10^{-3} : 1$.

2.1.3. Fabrication de cellules photovoltaïques simple-jonction pérovskite « NIP » de référence

2.1.3.1. Évaporation préliminaire de plots métalliques de contact

La fabrication de cellules SJ Pvk s'effectue à partir d'un substrat de verre/ITO (substrat de type 2, voir paragraphe 2.1.1) d'aire $25 \times 17\,\mathrm{mm}^2$, dont environ $7 \times 17\,\mathrm{mm}^2$ d'ITO ont été gravés pour retrouver une surface de verre. Selon le protocole de référence, après nettoyage, quatre plots métalliques constitués d'un empilement de 40 nm d'or (Au) sur 10 nm de chrome (Cr) sont déposés aux deux extrémités du substrat par évaporation thermique.

Cette technique de dépôt consiste simplement à vaporiser par effet Joule un matériau placé dans un creuset dans une enceinte sous vide. La vapeur ainsi créée se diffuse de manière balistique dans l'enceinte et se condense sur les différentes surfaces en présence, dont celle du substrat placé au dessus du creuset. Éventuellement, un masque peut être placé en surface du substrat pour que seules certaines aires définies par l'ouverture du masque soient recouvertes par le dépôt. Une balance à quartz est placée dans l'enceinte à proximité du substrat afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées. Cela permet de mesurer la masse de matière déposée par le suivi de la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz due à la modification de sa masse lors de la croissance de la couche sur celui-ci.

Le rendu final après évaporation des plots de contact peut être observé sur le schéma en figure 2.1. Ces plots ont pour vocation d'améliorer d'un côté le contact électrique au niveau de la couche d'ITO et de l'autre l'adhérence des électrodes qui seront déposées en dernière étape du procédé de fabrication des cellules.

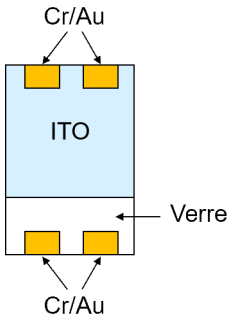

Figure 2.1. – Schéma en vue de dessus d'un substrat de verre/ITO utilisé pour la fabrication de cellules SJ Pvk après évaporation des plots métalliques.

2.1.3.2. Dépôts des couches fonctionnelles par enduction centrifuge

Les dépôts des différentes couches fonctionnelles de la cellule autres que les électrodes métalliques sont réalisés par enduction centrifuge, plus communément dénommée par le terme anglo-saxon *spin-coating*.

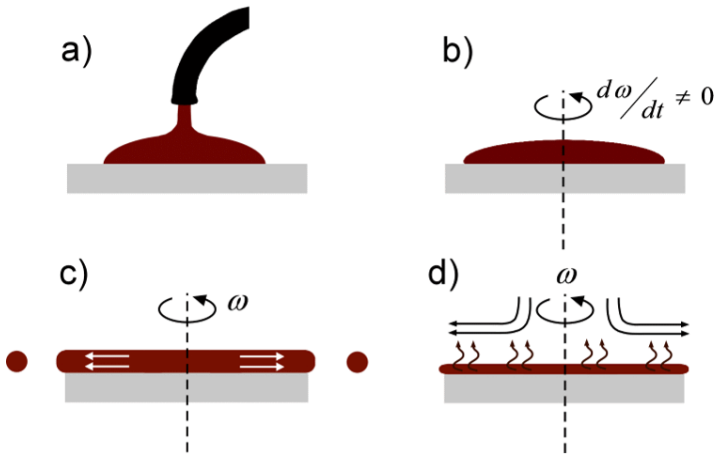

Figure 2.2. – Schéma du procédé de dépôt par spin-coating à différentes étapes : à partir d'un certain volume de liquide déposé (a.) mis en rotation (b.), un film liquide s'étale sur le substrat en éjectant le trop plein de solution (c.) et en évaporant le solvant (d.). Issu de [144].

Avec cette technique, un volume plus ou moins important d'une solution, contenant le matériau désiré ou ses précurseurs, est premièrement déposé en surface d'un substrat (voir figure 2.2.a). Puis ce dernier est mis en rotation à une vitesse et durant un temps spécifiques. La solution s'étale par force centrifuge et recouvre de manière relativement homogène la surface du substrat (voir figure 2.2.b). Le trop-plein de solution est évacué au-delà des bords (voir figure 2.2.c). A partir d'un certain moment, un état parfois dénommé *amincissement stable* est atteint [120]. Durant celui-ci, la vitesse angulaire, les forces de viscosité du liquide et la tension de surface du substrat contrôlent l'amincissement du film déposé. En fonction du solvant considéré, ce dernier s'évapore plus ou moins durant la rotation (voir figure 2.2.d). Ce stade d'amincissement stable permet de définir une recette de dépôt pour obtenir une épaisseur choisie pour le film ainsi créé.

Pour la fabrication d'une cellule SJ Pvk de référence, un dépôt par spin-coating des trois couches suivantes est réalisé successivement en BaG sous atmosphère contrôlée [1] d'azote N_2 :

- ESL de référence, à partir de la solution colloïdale de nano-particules de SnO_2, pour former une couche mince d'environ 30 nm qui sera dénommée par la suite SnO_2^{NP} ;
- couche active du photo-absorbeur en Pvk, à partir de la solution mère des précurseurs ;
- HSL, à partir de la solution de PTAA dopé.

Lors du dépôt du film de photo-absorbeur en Pvk, 5 s avant la fin de la rotation, 150 µL de chlorobenzène ($C_6H_5Cl_2$) sont déposés sur le film en formation pour agir comme anti-solvant et initier la cristallisation du film (voir figure 2.3). Les paramètres relatifs au spin-coating de chacune de ces couches sont résumés en tableau 2.2.

1. Concentrations en H_2O et en O_2 inférieures à 5 ppm.

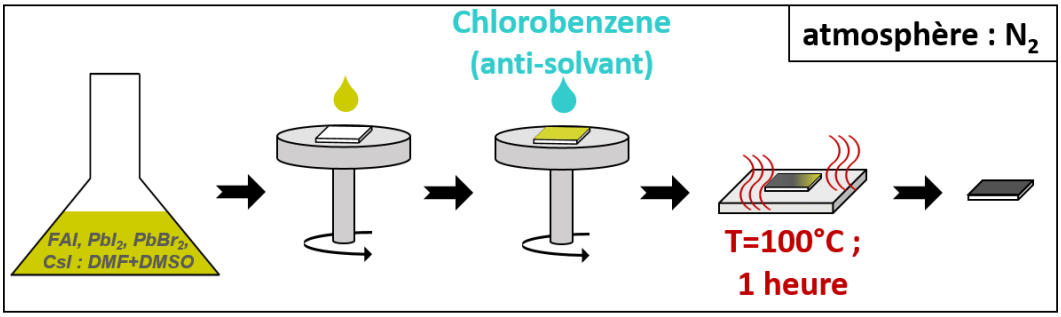

Figure 2.3. – Schéma résumant les étapes de fabrication d'un film de Pvk.

Table 2.2. – Paramètres des dépôts par spin-coating des couches fonctionnelles ESL, film de photo-absorbeur et HSL pour la réalisation de cellule SJ Pvk de référence.

Couche fonctionnelle	épaisseur visée	étape anté-enduction	filtre	accélération	vitesse de rotation stabilisée	temps de rotation	étape post-enduction
ESL en SnO_2^{NP}	30 nm	UV-O_3 (30 minutes)	GMF/ wGMF 0,45 µm	1 300 rpm s^{-1}	4 000 rpm	40 s	séchage 1 minute sur plaque chauffante à 80 °C
Couche active en Pvk	350–400 nm		PTFE 0,45 µm	1 000 rpm s^{-1} 6 000 rpm s^{-1}	1 000 rpm 6 000 rpm	10 s 20 s	recuit sur plaque chauffante 1 h à 100 °C
HSL en PTAA dopé	80 nm	/	/	375 rpm s^{-1} 500 rpm s^{-1}	1 500 rpm 2 000 rpm	40 s 30 s	/

2.1.3.3. Gravure des couches supérieures

Le dépôt par spin-coating des différentes couches fonctionnelles recouvre l'entièreté de la surface du substrat. Par conséquent, une gravure aux extrémités des échantillons est

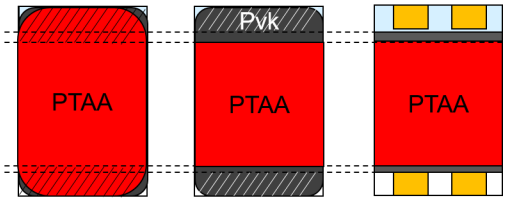

Figure 2.4. – Schéma illustrant les zones des gravures après le dépôt de PTAA pour la fabrication de cellules SJ Pvk. (1) Gravure du PTAA, (2) gravure de la Pvk, pour libérer les plots de contact (3).

nécessaire afin de retrouver l'accès aux plots métalliques évaporés en début de procédé. Pour cela, la couche de PTAA dopée est gravée chimiquement à l'aide d'un écouvillon en mousse imbibé de 1,2-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$) sur une fine aire à chaque extrémité des échantillons conformément au schéma en figure 2.4. Puis, la couche de Pvk est à son tour gravée chimiquement à l'aide d'un écouvillon imbibé de DMSO sur une aire étroite conformément au schéma en figure 2.4.

2.1.3.4. Dépôt des électrodes supérieures

La dernière étape du protocole de fabrication consiste au dépôt d'électrodes par évaporation thermique en surface de l'échantillon, par dessus la couche de PTAA. Ces électrodes sont constituées d'une couche de 100 nm d'Au et leur géométrie latérale est définie par un masque lors du dépôt.

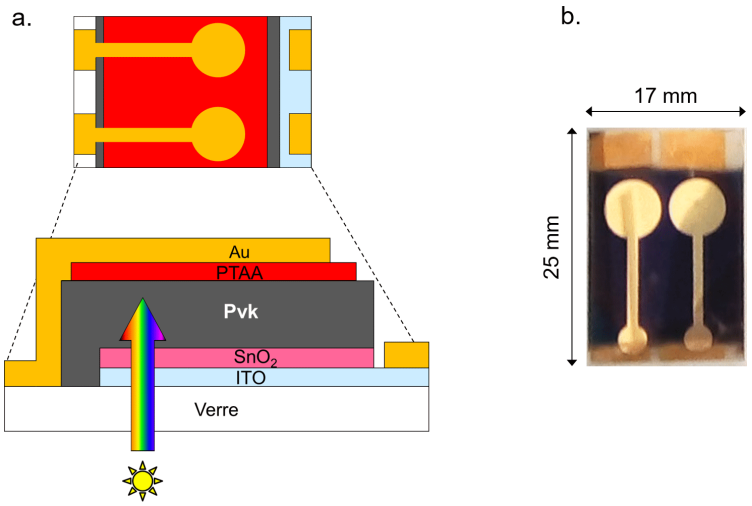

Figure 2.5. – Schéma d'une vue de dessus et d'une vue en coupe (a.) et photographie (b.) d'un échantillon comportant deux cellules SJ Pvk.

Le résultat final est l'obtention d'un échantillon contenant deux cellules photovoltaïques SJ Pvk, dont les aires respectives sont définies par l'intersection des aires de leur électrode supérieure et de leur électrode inférieure (ITO). Le schéma en figure 2.5.a et

l'image en figure 2.5.b permettent de visualiser l'empilement total de couches fonctionnelles et la forme des cellules ainsi créées à l'issue du protocole de fabrication.

2.1.4. Fabrication de cellule tandem Pvk/c-Si « NIP » de référence

Les cellules tandem Pvk/c-Si étudiées au cours de ce projet de thèse sont des cellules tandem 2-T d'architecture NIP. Leur fabrication requiert l'intégration directe d'une cellule SJ Pvk sur une cellule SHJ. Le développement des cellules tandem Pvk/c-Si étant toujours en cours au laboratoire, l'architecture de la cellule SHJ employée en tandem est sans texturation de surface, comme c'est cependant le cas pour les cellules SHJ de référence fabriquées habituellement à l'INES.

2.1.4.1. Fabrication de la sous-cellule SHJ

Le protocole de fabrication des sous-cellules SHJ fait appel à deux autres techniques de dépôt : la pulvérisation cathodique et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Celles-ci sont brièvement définies en amont de la description du protocole de fabrication des sous-cellues SHJ.

La pulvérisation cathodique se déroule dans une enceinte sous vide. Un plasma froid est créé et auto-entretenu entre une anode environnant le substrat et une cible du matériau à déposer, qui correspond à la cathode. En raison du champ électrique entre l'anode et la cathode, les ions positifs du plasma sont attirés par la cathode qu'ils bombardent avec une forte énergie cinétique, vaporisant ainsi la surface de la cible. Les espèces neutres de la vapeur du matériau à déposer sont dispersées dans l'enceinte de manière balistique et se condensent ensuite sur le substrat. Comme pour l'évaporation thermique, un masque peut être appliqué sur la surface du substrat pour ne déposer qu'une aire spécifique de matériau. Afin d'augmenter l'homogénéité du dépôt, le substrat peut éventuellement être déplacé et mis en rotation tout au long du dépôt.

Il existe plusieurs types de pulvérisation cathodique. On parle communément de deux types, la pulvérisation cathodique DC ou RF. Dans le premier cas, la tension entre les bornes générant le plasma est constante. Dans le second cas, le signe de la polarisation entre l'anode et la cathode est inversé à haute fréquence. Cela permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cible. Celui employé pour le dépôt de certaines couches sur le site de l'INES correspond à de la pulvérisation DC.

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma se réalise aussi dans une enceinte sous vide dans laquelle se trouve le substrat. Celle-ci est qualifiée de réacteur car cette technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) implique la réaction d'un gaz de précurseur et d'un gaz réactif. Le produit de réaction peut alors à nouveau réagir avec le substrat ou tout simplement se condenser sur celui-ci.

Les réactions chimiques à l'œuvre pour ce type de dépôt requièrent un apport d'énergie, généralement thermique. Mais un plasma peut également être utilisé pour apporter de l'énergie cinétique (par les ions et électrons chargés accélérés) et chimique (par les radicaux libres). On parle alors de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD).

La fabrication d'une cellule tandem Pvk/c-Si NIP de référence part d'une plaquette de

c-Si dopée N polie CMP (substrat de type 4 table 2.1). Après nettoyage et élimination de l'oxyde natif (voire paragraphe 2.1.1.2), une couche mince de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque (a-Si :H (i)) est déposée sur chaque face de la plaquette par PECVD dans un équipement Helia de Meyer Burger. Ces couches amorphes servent à passiver les défauts de surface et ainsi augmenter la durée de vie des porteurs de charge dans le c-Si. Une nouvelle couche de a-Si :H dopée est ensuite déposée par PECVD sur chaque côté de la plaquette mais de dopage N (a-Si :H (n)) en face arrière et de dopage P (a-Si :H (p)) en face avant. Ces couches agissent ici respectivement comme ESL et HSL. la présence d'hydrogène dans les gaz durant les dépôts PECVD sert à accroître la concentration en H dans les couches de a-Si pour passiver les liaisons pendantes inhérentes à la nature amorphe de ces couches et qui sont génératrices de recombinaisons non-radiatives.

Pour la suite du procédé, une couche d'ITO d'environ 100 nm d'épaisseur est déposée en face arrière de la plaquette par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'ITO (cible céramique $(In_2O_3)_{0,97}(SnO_2)_{0,03}$ en rapport massique) et d'un flux de O_2 en plus du flux d'argon Ar contenu dans le plasma de dépôt. L'ITO étant un TCO, la faible résistivité de la couche déposée ($\rho < 1 \times 10^{-3}$ Ω cm) permet de collecter les charges extraites par l'ESL de a-Si :H (n). Une couche mince d'ITO d'environ 12 nm est aussi déposée par pulvérisation cathodique en face avant mais selon des paramètres de dépôt différents. En effet, contrairement au cas d'une cellule SHJ simple jonction, cette couche d'ITO a un usage différent dans le cas tandem. L'ITO en face avant doit servir de couche d'interconnexion avec la cellule Pvk qui sera intégrée par dessus celle en c-Si. Une fois la cellule tandem complète, elle joue donc le rôle de couche de recombinaison des trous du sous-système SHJ et des électrons du sous-système Pvk [2] pour permettre le passage du courant. Les propriétés de cette mince couche d'ITO se distinguent donc de celles de la couche en face arrière. Notamment, sa résistivité est plus élevée ($\rho \approx 4 \times 10^{-3}$ Ω cm).

Enfin, une couche d'argent (Ag) est déposée en face arrière par évaporation thermique pour permettre une prise de contact sur les faces d'ITO en minimisant les pertes résistives.

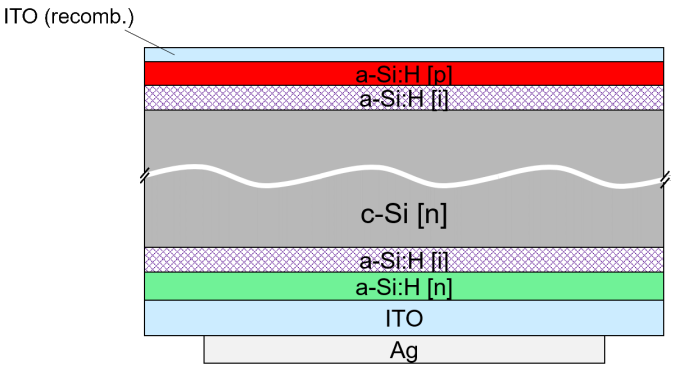

Figure 2.6. – Schéma de l'empilement des couches fonctionnelles correspondant au sous-système SHJ employé dans les cellules tandem Pvk/c-Si étudiées au cours de cette thèse.

Le sous-système c-Si de la future cellule tandem Pvk/c-Si NIP est alors terminé et est

2. Dans le cas d'une cellule tandem Pvk/c-Si PIN ce sont les électrons du sous-système SHJ qui recombinent avec les trous du sous-système Pvk.

tel que schématisé en figure 2.6. Toutefois, l'intégration du sous-système Pvk utilisant des procédés non-adaptés à une large surface, une étape additionnelle de découpe laser est réalisée afin de redéfinir les dimensions de l'échantillon en un carré de $5 \times 5\,\mathrm{cm}^2$. De plus amples détails sur les procédés de fabrication de cellules SHJ peuvent être trouvés dans le mémoire de thèse d'Apolline Puaud [145].

2.1.4.2. Intégration de la cellule Pvk

Après la fabrication du sous-système en c-Si, la suite du procédé de fabrication d'une cellule tandem Pvk/c-Si de référence suit des étapes similaires à la fabrication de cellules SJ Pvk et qui ont été décrites en sous-partie 2.1. Après traitement de 30 minutes par UV-O_3, l'ESL en SnO_2^{NP}, le film photo-absorbeur de Pvk et la HSL en PTAA sont successivement déposés par spin-coating.

Néanmoins, suite au dépôt du PTAA, et contrairement au cas SJ Pvk pour lequel cette couche est en face arrière, un dépôt d'électrode métallique n'est pas possible car il bloquerait le passage de la lumière vers le reste du dispositif. Par conséquent, une couche d'ITO est déposée par pulvérisation cathodique, au travers d'un masque d'ouverture $3 \times 3\,\mathrm{cm}^2$, pour permettre la collection des charges extraites par l'HSL en PTAA tout en restant transparent. Afin d'améliorer le contact électrique entre le PTAA et l'ITO, une étape dénommée *flash*-Au consistant à évaporer moins de 1 nm d'Au est réalisée juste avant le dépôt d'ITO. Enfin, une couche en Au est évaporée pour permettre de récupérer un contact électrique en face avant. La structure du dispositif final ainsi obtenu est schématisée en figure 2.7.

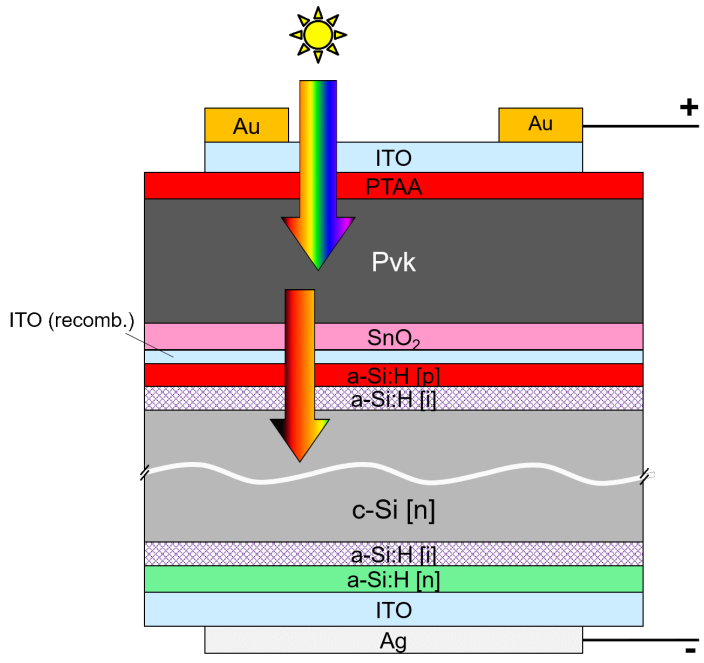

Figure 2.7. – Schéma de l'empilement total des couches fonctionnelles formant une cellule tandem Pvk/c-Si NIP telle qu'étudiée au cours de cette thèse.

2.1.5. Autres procédés de fabrication : écart au protocole de référence

Les autres cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si qui furent étudiées au cours de cette thèse ne diffèrent de la référence uniquement qu'au niveau de l'ESL. Dans la majeure partie des cas, l'ESL en $SnO_2{}^{NP}$ est alors remplacée par une couche de SnO_2 déposée par ALD (d'épaisseur variée). Mais l'ESL a aussi pu être omise, ou bien remplacée par une couche de fullerène déposée par évaporation thermique ou encore par une ESL bi-couche formée de l'empilement de deux des matériaux précédemment cités. Les fabrications de ces autres cellules suivent des protocoles similaires à celui de référence avec quelques déviations et variations. Ces dernières sont renseignées dans les paragraphes qui suivent. Dans le cas du dépôt de SnO_2^{ALD}, une accentuation particulière est tout d'abord donnée sur la description de la technique de croissance ALD.

2.1.5.1. Croissance de SnO_2 par ALD

- *Atomic Layer Deposition*

La méthode de croissance de couche mince par ALD peut être considérée comme appartenant à la famille des CVD. C'est un dérivé de la technique de *Atomic Layer Epitaxy*, développée initialement pour le dépôt de sulfure de zinc (ZnS) dans les années 1970 [146]. Dans les années 1990 et 2000, le terme plus général ALD commença à être employé puisque la plupart des films déposés selon ce procédé n'étaient pas épitaxiés au substrat sous-jacent [121]. C'est aujourd'hui une technique maitrisée pour la croissance de couches minces inorganiques, en particulier les métaux et leur oxydes, nitrures ou sulfures [147].

En détail, un dépôt par ALD correspond à l'exposition séquentielle et cyclique d'un substrat aux gaz de précurseurs et de réactifs et permet le dépôt de couches théoriquement sans variation ni déficit d'épaisseur, avec un contrôle fin de cette dernière et indépendamment de la taille du substrat [121,122]. Plus précisément, au cours d'un cycle ALD le substrat de croissance passe par les étapes suivantes, illustrées en figure 2.8 :

1. Purge de tout gaz non-inerte (précurseur, réactif ou résidu de réaction).
2. Exposition du substrat au gaz précurseur en saturation. Ce dernier réagit avec tous les sites d'adsorption disponibles en surface du substrat.
3. Purge de tout gaz non-inerte (précurseur, réactif ou résidu de réaction).
4. Exposition du substrat au gaz réactif en saturation. Ce dernier réagit avec tous les adsorbats de précurseur en surface du substrat.

L'étape de purge entre l'exposition au gaz précurseur et l'exposition au gaz réactif permet que ce dernier ne puisse réagir jamais qu'avec des fragments de précurseurs adsorbés en surface du substrat. Il n'y a donc pas de réaction gaz–gaz comme dans une CVD classique.

Diverses déclinaisons de ce procédé existent et se différencient en fonction de la manière dont sont séparées les expositions aux flux de gaz ainsi que de la source d'énergie qui rend possible les réactions chimiques entre ces flux et la surface de dépôt. Ainsi la séparation entre l'exposition au précurseur et au réactif pouvant être temporelle ou spatiale, on parle dans ce dernier cas de *Spatial Atomic Layer Deposition* (SALD) [148]. Ensuite, l'apport d'énergie pour catalyser les réactions de dépôt peut être thermique, via la chauffe du

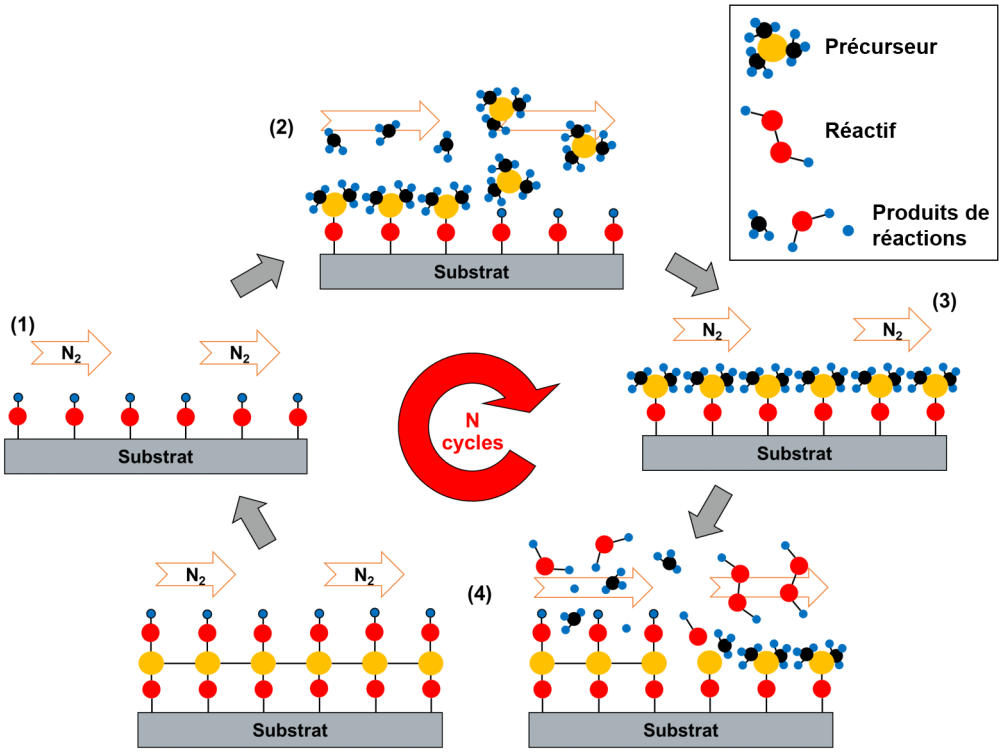

Figure 2.8. – Schéma de principe d'un cycle de croissance ALD pour le dépôt d'un oxyde métallique. Le précurseur est ici une molécule contenant un atome du métal en question. Le réactif est une molécule oxydante.

substrat, ou bien chimique et cinétique par la création de radicaux libres et d'ions et d'électrons énergétiques dans un plasma. On parle dans ce second cas d'ALD assisté par plasma (PEALD) [149, 150].

L'intérêt premier de l'ALD réside dans le fait que les réactions précurseur–substrat et adsorbats–réactif sont auto-limitantes. Ainsi, comme schématisé en figure 2.8, le matériau considéré croît couche atomique par couche atomique ou couche moléculaire par couche moléculaire. La répétition de N cycles permet donc en théorie la croissance de N couches mono-atomiques (ou mono-moléculaires) du matériau. Cela permet de produire une croissance parfaitement conforme à la topographie du substrat, ce qui fait de l'ALD la technique privilégiée pour le dépôt de couches minces sur une topographie ayant un fort rapport d'aspect [121, 122]. Toutefois, une telle croissance est possible dans un réacteur ALD uniquement lorsqu'un certain nombre de paramètres (notamment la température ou encore les temps de purge) prennent une valeur qui assure l'auto-limitation des réactions précurseurs–substrat et adsorbats–réactif. L'intervalle de valeurs de ces divers paramètres définit ce qu'on appelle communément la *fenêtre ALD*, pour laquelle le taux de croissance par cycle (GPC) est constant [121, 131].

En outre, l'aspect cyclique permet de varier la nature des couples précurseurs–réactifs selon les cycles, ouvrant la voie à la création d'alliages dits *nano-laminés*. Ceci permet de créer des couches minces aux propriétés physique nouvelles. En effet, si dans une couche

nano-laminée composée d'un multiple enchainement de sous-couches de matériau A et de matériau B, l'épaisseur des sous-couches A et B est plus petite ou de l'ordre de grandeur que la longueur sur laquelle se définit une certaine propriété physique, alors la valeur de cette dernière sera tout à fait propre au nano-laminé en question [121, 151]. A titre d'exemple, Zaitsu *et al.* ont ainsi pu ajuster la valeur de l'indice optique n d'une couche nano-laminée d'oxyde d'aluminium et de titane Al_2O_3/TiO_2, dont les épaisseurs des sous-couches de chaque oxyde étaient largement inférieur aux longueurs d'onde du visible, sur un intervalle allant de $n \approx 2{,}3$ à $n \approx 1{,}9$ [152].

◦ *ESL en* SnO_2 *déposé par ALD*

Le dépôt de couches de SnO_2 par ALD (SnO_2^{ALD}) s'est effectué à partir d'un procédé pré-établi au CEA Leti, initialement dédié à la fabrication de diodes électroluminescentes organiques. Les dépôts ont été réalisés dans un bâti ALD thermique *Savannah* du constructeur Veeco installé sur le site du CEA Grenoble.

Il a été décidé après divers tests d'effectuer la croissance ALD de SnO_2 sur substrats de verre/ITO de $25 \times 17\,mm^2$ non gravés et sans masquage de surface (substrat de type 2, table 2.1). Ces substrats sont toutefois masqués en face arrière à l'aide de bande adhésive kapton pour éviter la croissance ALD de matière sur ce côté des substrats.

Après traitement par UV-O_3 pendant 30 minutes et leur transport sous atmosphère inerte jusqu'au site du CEA Grenoble, les substrats sont déposés dans la chambre du réacteur ALD préchauffée à 150 °C (ou 120 °C). Le couple précurseur – réactif utilisé pour l'ensemble des dépôts de couches de SnO_2^{ALD} est le couple TDMASn – H_2O_2. Le précurseur est stocké dans un bulleur maintenu à 30 °C et porté à 60 °C pour le dépôt. À cette température, le point d'ébullition du TDMASn est dépassé, garantissant une pression de vapeur du précurseur élevée. Le réactif est stocké sous forme de solution de H_2O_2 en concentration de $30\,\%_m$ dans l'eau. Les lignes de gaz reliant chaque bulleur à la chambre sont quant à elles maintenues à 150 °C. La température de croissance a initialement été fixée à 150 °C, pour laquelle le GPC est de 1,1 Å / cycle environ, ce qui est légèrement inférieur au GPC rapporté par Elam *et al.* (1,4 Å par cycle, [135]) ou Choi *et al.* (1,2 Å par cycle, [137]) avec des procédés similaires. Des dépôts à une température de 120 °C ont également été réalisés avec un GPC similaire.

Une fois les substrats de verre/ITO masqués placés dans le réacteur, un vide partiel est effectué jusqu'à ce qu'une pression inférieure à 2×10^{-2} mbar soit atteinte. Celle-ci est maintenue durant 5 minutes durant lesquelles un flux continu de N_2 de 5 cm^3 standard par minute (sccm) survole les substrats. Un flux de 20 sccm de diazote N_2 est ensuite établi dans la chambre faisant remonter la pression à environ 26 mbar. Un temps de pause est de nouveau observé à ces paramètres pendant au minimum 5 minutes et jusqu'à ce la température du réacteur égale la température de consigne de manière homogène dans le réacteur. Le présence de capteurs de température en plusieurs points et sur plusieurs surfaces du réacteur permet de vérifier cette dernière condition.

Après que la température est atteinte et homogénéisée, l'enchaînement des cycles ALD commence. La recette de cycle ALD employée correspond aux étapes suivantes :

1. injection du réactif H_2O_2 en saturation pendant 300 ms ;
2. évacuation de l'excès de réactif et des produits de réaction avec un flux de N_2 à 20 sccm durant 20 s ;

3. injection du précurseur TDMASn en saturation pendant 500 ms ;
4. évacuation de l'excès de réactif et des produits de réaction avec un flux de N_2 à 20 sccm durant 20 s ;

Ce cycle est donc répété x fois pour faire croître $x\times$ GPC Å de SnO_2. Il est à noter que le GPC n'est pas tout à fait constant en fonction de l'épaisseur déposée et tend à être plus faible au départ avant de se stabiliser après quelques dizaines de cycles. On remarque également l'exposition initiale du substrat au réactif H_2O_2 avant même l'exposition au TDMASn. Cet ordre a été choisi pour augmenter les groupes hydroxyles en surface du substrat et ainsi favoriser l'adsorption du précurseur en début de croissance.

A la suite du dépôt le masque en face arrière est retiré. Puis, les échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD} subissent une abrasion laser sur une aire d'environ $7 \times 17\,mm^2$ jusqu'à ce le verre se retrouve en surface pour cette zone. Ce n'est qu'après cette étape de gravure que l'évaporation des quatre plots métalliques Cr/Au est réalisée.

Par ailleurs, des essais ont pu montrer que la mouillabilité en surface des couches minces de SnO_2^{ALD} n'est pas suffisante pour permettre l'étalement total de la solution de Pvk lors du dépôt de la couche de photo-absorbeur. Par conséquent, une autre déviation par rapport au procédé de référence consiste à réaliser un traitement de 30 minutes par UV-O_3 sur les échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD} avant le dépôt de Pvk.

2.1.5.2. ESL en C_{60} ou ESL bi-couche SnO_2/C_{60}

Des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en C_{60} d'une épaisseur d'environ 10 nm ou une ESL bi-couche SnO_2/C_{60} ont également été étudiées au cours du travail de thèse. Le dépôt de l'ESL en C_{60} est effectué par évaporation thermique sur le type de substrat verre/ITO disposant des plots de contact Cr/Au tel que schématisé en 2.1 ou bien sur les substrats après dépôts de SnO_2^{NP} ou de SnO_2^{ALD}. Les schémas en figure 2.9 laissent visualiser les empilements ainsi créés. Un masque permet de ne pas déposer de C_{60} au niveau des plots Cr/Au.

2.1.5.3. Fabrication de cellule SJ Pvk intégrant une ESL bi-couche {SnO_2^{NP}/ SnO_2^{ALD}} ou {SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}}

Des cellules intégrant des ESL bi-couches correspondant à l'empilement d'une couche ultra-fine de SnO_2^{ALD} sur du SnO_2^{NP} (bi-ESL {SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}} ou *bi-ESL1*) ou bien à

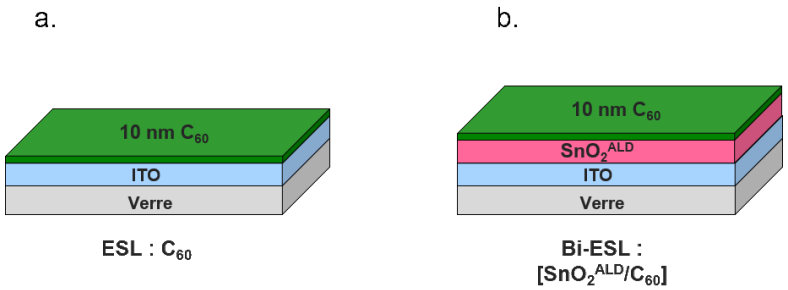

Figure 2.9. – Schéma des empilements verre/ITO/C_{60} (a.) et de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/ C_{60} (b.) étudiés au cours de la thèse.

l'empilement inverse (bi-ESL $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ ou *bi-ESL2*) ont également été réalisées et étudiées au cours du projet de thèse. Les structures des empilements peuvent être visualisées sur les schémas en figure 2.10

- *bi-ESL* $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$

La fabrication d'une bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ consiste au dépôt selon le protocole détaillé au paragraphe 2.1.5.1 d'une couche ultra-mince de 3 nm d'épaisseur de SnO_2^{ALD} au-dessus d'une couche de SnO_2^{NP} de référence, déposée selon les paramètres en tableau 2.2 sur substrat de verre/ITO (substrat de type 2, tableau 2.1).

- *bi-ESL* $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$

La fabrication d'une bi-ESL $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ consiste au dépôt, selon les paramètres en tableau 2.2, d'une couche de SnO_2^{NP} de référence (épaisseur de 30 nm) au-dessus d'une couche de SnO_2^{ALD} ultra-mince de 3 nm d'épaisseur, elle-même déposée selon le protocole 2.1.5.1 sur substrat de verre/ITO (substrat de type 2, tableau 2.1). Avant le dépôt de SnO_2^{NP}, les substrats de verre/ITO/SnO_2^{ALD} ont subi un traitement UV-O_3 pendant 30 minutes.

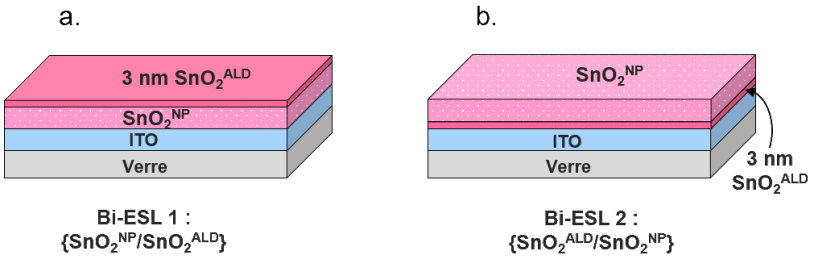

Figure 2.10. – Schéma des empilements verre/ITO/$\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ (a.) et de verre/ITO/$\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ (b.) étudiés de la thèse.

2.2. Moyens de caractérisation

La dernière partie de ce chapitre se consacre à la présentation des moyens de caractérisation employés au cous du travail de thèse et décrit les différents protocoles de mesure qui leur sont associés.

2.2.1. Caractérisations optiques de couches minces

2.2.1.1. Mesures de transmission et réflexion optique par spectrophotométrie

Les caractérisations de transmission et réflexion optique par spectrophotométrie UV-visible-IR de couches de SnO_2 déposées sur verre ou verre/ITO (substrats de types 1 et 2, tableau 2.1) et de films de Pvk déposées sur verre/ITO/SnO_2 ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre LAMBDA 1050+ de l'équipementier Perkin-Elmer ou avec un spectrophotomètre UV-2600 de l'équipementier Shimadzu (ce dernier pour des mesures de transmission optique uniquement). Ces deux instruments utilisent chacun une lampe au deutérium et une lampe à l'iodure de tungstène comme sources lumineuses, qui associées à un monochromateur permettent de balayer un spectre de longueurs d'ondes de [250 ; 2 500] nm dans le cas de l'outil de Perkin-Elmer et de [200 ; 1 200] nm pour celui de Shimadzu, avec un pas de 2 nm et une résolution spectrale inférieure à 0,01 nm.

Ces deux instruments sont également équipés d'une sphère d'intégration permettant la collection de toute l'intensité transmise par l'échantillon (dans le cas de mesure de transmission) et de toute l'intensité de réflexion diffuse et spéculaire de l'échantillon (dans le cas de mesures de réflexion). Ces deux cas sont illustrés en figure 2.11.

Pour une mesure de la transmission optique T d'un empilement (2.11.a), l'échantillon est placé en amont de la sphère d'intégration. En aval de cette dernière, un spectralon hautement réflechissant permet de confiner les rayons transmis au sein de la sphère d'intégration où les multiples réflexions illumineront le photodétecteur. Le rapport entre l'intensité mesurée et l'intensité du rayonnement incident donne ainsi la proportion T de lumière transmise par l'échantillon à une longueur d'onde donnée.

Pour une mesure de la réflexion optique R en surface d'un empilement, l'échantillon est positionné en aval de la sphère d'intégration, remplaçant ainsi le spectralon. Un

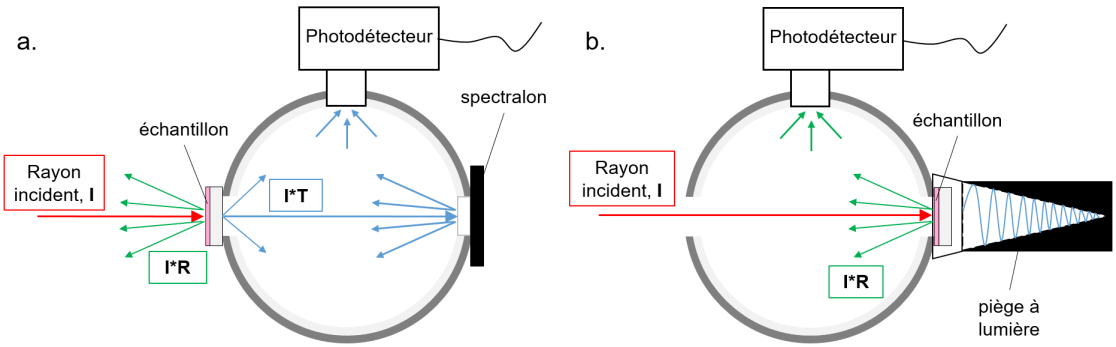

Figure 2.11. – Schéma de principe de fonctionnement d'une mesure de transmission optique (a.) et de réflexion optique (b.) par spectrophotométrie.

piège à lumière [3] est également installé à la suite de l'échantillon pour supprimer toute rétro-réflexion de la lumière transmise. Les rayons réfléchis par la surface de l'échantillon sont à nouveau réfléchis de multiples fois par la sphère d'intégration et impacteront le photodétecteur. La proportion d'intensité mesurée par rapport à celle du rayonnement incident donne cette fois la grandeur R correspondant à la part de la lumière réfléchie par l'échantillon à une longueur d'onde donnée.

Avant chaque mesure, un étalonnage du photodétecteur est réalisé en mesurant la transmission à vide (mesure illustrée par la figure 2.11.a où l'échantillon serait absent). Cela permet ainsi de déterminer les valeurs d'intensité lumineuse correspondant à $T = 100\,\%$ sur toute la gamme spectrale de mesure.

A partir de la caractérisation des spectres de transmission, la grandeur de transmission effective T_{eff} pour une certaine gamme du spectre a été définie comme étant la moyenne des transmissions effectives $t_{eff}(\lambda)$ à chaque longueur d'onde de cette gamme. La transmission effective à une longueur donnée $t_{eff}(\lambda)$ est quant à elle définie comme la transmission T mesurée pour cette longueur d'onde λ normée par le nombre total de photons incidents pour cette même longueur d'onde $N_{\mathrm{ph}}(\lambda)$. On a ainsi :

$$T_{eff}(\lambda_a - \lambda_b) = \frac{1}{N_\lambda} \sum_{\lambda_a}^{\lambda_b} t_{eff}(\lambda) = \frac{1}{N_\lambda} \sum_{\lambda_a}^{\lambda_b} \frac{T(\lambda)}{N_{\mathrm{ph}}(\lambda)} \tag{2.1}$$

où N_λ est les nombre de points de mesure dans l'intervalle de longueurs d'onde $[\lambda_a; \lambda_b]$ considéré.

2.2.1.2. Mesure d'indices optiques et d'épaisseur de couches minces par ellipsométrie

La technique d'ellipsométrie permet une caractérisation optique de différentes propriétés de couches minces voire d'empilements de couches minces, notamment les propriétés optiques et l'épaisseur de ces couches. Le principe de l'ellipsométrie, schématisé en figure 2.12, est de mesurer le déphasage de la polarisation d'un rayonnement monochromatique après sa réflexion sur l'échantillon caractérisé sur tout un spectre de longueurs d'onde donné. En pratique, la lumière générée par la source est polarisée linéairement puis un déphasage connu de la composante perpendiculaire du champ électrique est induit par la lame à retard. La réflexion du rayonnement incident sur l'échantillon induit alors un changement du déphasage. L'analyseur, en re-polarisant linéairement le rayonnement, permet de rendre compte du changement de polarisation dû à la réflexion par l'analyse de l'intensité dans le détecteur. Les données collectées sont ensuite analysées numériquement en ajustant les paramètres d'un modèle mathématique simulant les propriétés optiques de l'échantillon. La convergence de la simulation avec les données mesurées permet alors d'extraire l'épaisseur de la couche (ou des couches) caractérisée ainsi que ses (leurs) paramètres optiques, notamment les indices optiques n et k.

Il est à noter ici que le modèle doit être déjà prédéfini afin que les paramètres puissent être ajustés pour simuler les données expérimentales. Dans le cadre de cette thèse, le modèle de simulation d'empilements de c-Si/SnO_2^{ALD} et de c-Si/SnO_2^{NP} est basé sur

3. Guide d'onde qui piège un rayonnement incident et atténue son intensité

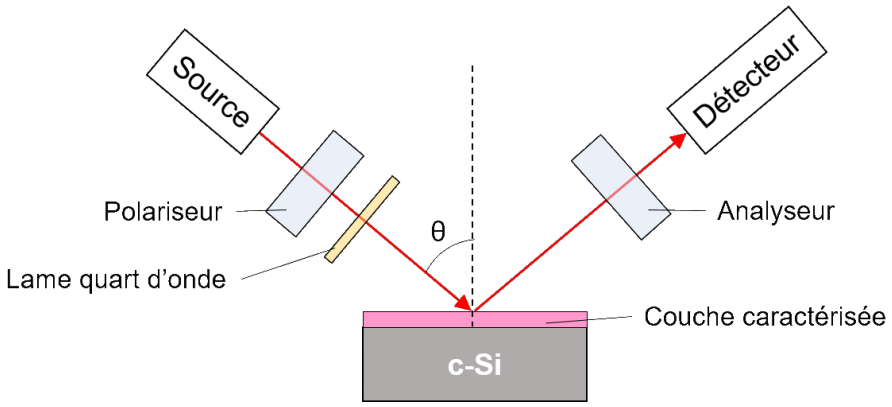

Figure 2.12. – Schéma du principe de fonctionnement d'une mesure par ellipsométrie

un substrat de c-Si d'épaisseur infinie et une couche de SnO_2 modélisée par une dispersion (n, k) particulière dénomée *New Amorphous Dispersion*. Cette dispersion a été dérivée par Horiba Jobin-Yvon à partir du modèle de Forouhi-Bloomer [153] spécifiquement pour des semi-conducteurs transparents ou semi-transparents et poly-cristallins ou amorphes [154]. Le modèle mathématique ne contient qu'un seul oscillateur conditionné par 5 paramètres. Afin d'identifier la valeur de ces derniers, des mesures par ellipsométrie à différents angles d'incidence ont été réalisées sur des empilements c-Si/SnO_2^{NP} et c-Si/SnO_2^{ALD}. L'épaisseur, estimée par profilométrie a ensuite été fixée à 30 nm afin d'identifier une première approximation des paramètres optiques de la couche de manière à ce qu'ils soient identiques pour les trois angles d'incidence testés. L'angle d'incidence à ensuite été fixé à 70° pour toutes les mesures dont il sera question par la suite. La caractérisation d'empilements c-Si/SnO_2^{ALD} pour différentes épaisseurs de SnO_2^{ALD} a ainsi permis de déterminer des bornes pour chaque paramètre. Celles-ci ont ensuite été adaptées pour le cas du SnO_2^{NP}. Il s'est alors avéré qu'une bien meilleure convergence des résultats simulés et expérimentaux était possible pour les empilements de c-Si/SnO_2^{NP} lorsqu'une proportion de vide pouvant varier de 25 à 60 % était rajoutée au modèle de la couche.

Pour ce projet de recherche, des couches minces de SnO_2 déposées sur substrat de c-Si poli CMP (type 3, tableau 2.1) ont été analysées par cette technique sur l'intervalle [1,5 ; 5] eV à l'aide d'un ellipsomètre UVisuel de Horiba Jobin-Yvon, équipé d'une lampe Xénon. Ces mesures ont permis de vérifier l'épaisseur de ces couches ou d'examiner leurs indices optiques (indice de réfraction n et coefficient d'extinction k après modélisation sur l'intervalle [1,5 ; 4,75] eV.

2.2.1.3. Représentation de Tauc

Les résultats de caractérisation optique par ellipsométrie et spectrophotométrie ont pu servir de base à l'analyse du gap optique des couches étudiées par la méthode de la *représentation de Tauc*. Cette méthode se base sur la relation entre le coefficient d'absorption α et le gap optique E_g d'un matériau d'après l'équation [155, 156] :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{b}} = A\,(h\nu - E_g) \tag{2.2}$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et A une constante de proportionnalité [156]. La valeur de l'exposant b définie quant à elle le type de bande interdite. Ainsi, dans le cas d'un gap direct $b = \frac{1}{2}$, tandis que pour un gap indirect, $b = 2$.

La représentation de Tauc consiste alors à tracer la quantité $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{b}}$ en fonction de l'énergie $h\nu$. Si b est correctement identifié, une région linéaire est alors visible sur le spectre ainsi tracé au niveau de la marche d'absorption du matériau considéré. La méthode de Tauc pour la détermination du gap optique consiste alors à considérer l'intersection de la régression linéaire avec l'axe des énergies comme valeur du gap. Pour les films de Pvk, de gap direct, une valeur de $b = \frac{1}{2}$ a été employée. Dans le cas des couches de SnO_2, les deux valeurs de b ont pu être envisagées.

2.2.2. Caractérisations électriques de couches minces

2.2.2.1. Mesures de résistances de feuille par la méthode des quatre pointes

La résistance dite *carrée* ou *de feuille* de couches minces déposées sur substrat de verre (type 1, table 2.1) de $25 \times 25\,\mathrm{mm}^2$ a été mesurée par la méthode des quatre pointes à l'aide d'un équipement Resistage RG-120 du constructeur NAPSON Corporation relié à un module de contrôle RT-3000 du même équipementier. Lors de la mesure, une masse de 100 g permet de maintenir les quatre pointes de mesure (qui sont alignées et équidistantes) en contact avec la couche à caractériser.

Le principe de mesure consiste à appliquer un courant entre les deux pointes externes et à mesurer la tension établie entre les deux pointes internes, comme schématisé en figure 2.13. L'impédance d'entrée du voltmètre étant très élevée, il est considéré qu'aucun courant ne circule dans le sous-circuit impliqué dans la mesure de tension. Par conséquent, la tension mesurée U n'est pas affectée par la résistance de contact et des fils de conduction et n'est ainsi liée qu'au parcours du courant I au sein de la couche caractérisée entre les points B et C (voir figure 2.13). De plus, l'épaisseur d de la couche étant inférieure par plusieurs ordres de grandeur aux dimensions latérales de l'échantillon, un modèle bidimensionnel de la conduction dans la couche mince peut être construit tel que :

$$\frac{V}{I} = K \times \frac{\rho}{d} \tag{2.3}$$

où ρ, exprimé en Ω cm, est la résistivité de la couche d'épaisseur d caractérisée et K est un facteur sans dimension traduisant la dispersion des lignes de courant selon la géométrie de la couche et du positionnement des pointes. Sachant que celles-ci sont équidistantes et alignées et qu'on considère les dimensions latérales infinies par rapport à d, on peut calculer : $K = \frac{\ln(2)}{\pi}$ [157]. On définit alors la notion de résistance de feuille ou résistance carrée $R_{\text{carrée}}$, exprimée en Ω, telle que :

$$R_{\text{carrée}} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma d} \tag{2.4}$$

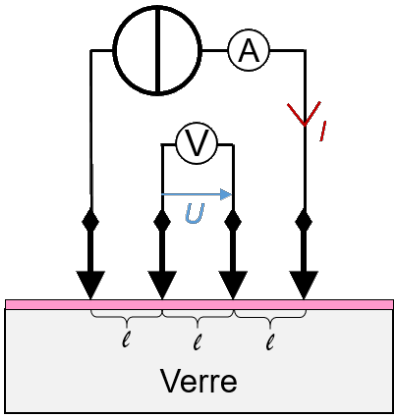

Figure 2.13. – Schéma de principe d'une mesure de tension par la technique des 4 pointes telle qu'employée pour le calcul de la $R_{carrée}$ d'une couche mince.

avec $\sigma = \frac{1}{\rho}$ la conductivité de la couche. En reprenant l'équation 2.3, on a donc :

$$R_{\text{carrée}} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \tag{2.5}$$

Les mesures de résistance carrée ont été réalisées au centre des échantillons afin qu'il n'y ait pas d'effet de bord. De plus, deux mesures ont été effectuées pour chaque échantillon, avec un positionnement de la ligne de pointes perpendiculaire d'une mesure à l'autre.

2.2.2.2. Mesures par effet Hall

Le type de porteurs majoritaires, la conductivité, la mobilité et la concentration de ces porteurs de charge au sein de couches de SnO_2 déposées sur substrat de verre carrés (substrat de type 1, tableau 2.1) de 2 cm^2 ont été mesurés par effet Hall, grâce à un instrument HMS5000 Ecopia. Celui-ci est équipé d'un aiment permanent générant un flux magnétique $B = 0{,}51$ T.

Le principe de la mesure repose sur l'effet Hall et la méthode de van der Pauw [158]. D'après celle-ci, 4 sondes viennent contacter électriquement la couche à caractériser de géométrie strictement carrée (sur substrat isolant), placée au centre d'un champ magnétique uniforme. Cette fois encore, les dimensions latérales sont considérées comme infiniment supérieures à l'épaisseur de la couche. La direction du champ magnétique est normale au plan de la couche. Si un champ électrique $\overrightarrow{E}$ est appliqué dans une direction colinéaire au plan de la couche, un courant électrique latéral est établi au sein de celle-ci. Plus précisément, le mouvement des porteurs de charge majoritaires, par exemple des électrons, est soumis à la force de Lorentz $\overrightarrow{F_e} = q_e\overrightarrow{E_{el}} + q_e\overrightarrow{v_e} \times \overrightarrow{B}$. Comme illustré en figure 2.14, la force magnétique va dévier les électrons de la trajectoire induite par le champ électrique. Ils vont alors s'accumuler d'un côté de la couche, créant ainsi une différence de potentiel U_H qui va s'accroître jusqu'à ce que la force électromotrice $-q_e\overrightarrow{\nabla}(U_H)$ annule la force magnétique $q_e\overrightarrow{v_e} \times \overrightarrow{B}$. Ainsi, après un certain régime transitoire, le flux

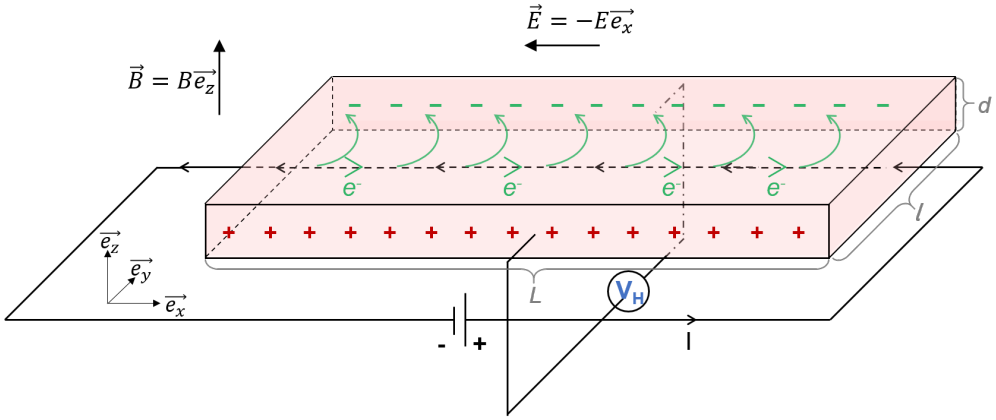

Figure 2.14. – Schéma de principe de l'effet Hall dans une couche mince en semi-conducteur, ici pour lequel les porteurs de charges majoritaires sont les électrons.

d'électrons suit de nouveau une trajectoire rectiligne selon la seule force électromotrice $q_e\overrightarrow{E_{el}}$ malgré la présence d'un champ électrique $\overrightarrow{E_{el,H}}$. Celui-ci est donc tel que :

$$\begin{aligned} q_e\overrightarrow{E_{el,H}} = q_e\overrightarrow{v_e} \times \overrightarrow{B} &\iff q_e E_{el,H}\overrightarrow{e_y} = q_e v_e B\overrightarrow{e_x} \times \overrightarrow{e_z} \\ &\iff q_e E_{el,H}\overrightarrow{e_y} = \frac{IB}{nld}\overrightarrow{e_y} \\ &\iff -q_e\frac{U_H}{l} = \frac{IB}{nld} \qquad (2.6) \\ &\iff U_H = \frac{IB}{q_e nd} \qquad (2.7) \end{aligned}$$

On définit alors le *coefficient de Hall* R_H :

$$R_H = \frac{U_H d}{IB} = \frac{1}{nq_e} \qquad (2.8)$$

Le flux magnétique étant connu, la mesure de U_H donne accès au type de porteurs majoritaire (via le signe de R_H) et à la concentration de ces porteurs dans le matériau (n dans l'équation 2.8). De plus, la mesure du courant I en fonction de la tension U appliquée aux bornes de la couche de dimensions connues permet d'extraire la résistivité ρ ou la conductivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$ selon :

$$\frac{U}{I} = \frac{\rho L}{ld} \iff \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{Uld}{IL} \qquad (2.9)$$

La connaissance de la conductivité et de la concentration de porteurs permet alors de déterminer la mobilité de ces derniers d'après :

$$\mu_e = \frac{\sigma}{nq_e} = R_H\sigma \qquad (2.10)$$

2.2.3. Caractérisation d'énergie de surface et mouillabilité

L'énergie de surface, qui permet de rendre compte de la facilité avec laquelle un liquide peut s'étaler sur cette surface a été analysée par des mesures d'angles de contact à l'aide d'un appareil de mesure EasyDrop FM40 du fabriquant Krüss. Cet instrument permet la mesure de la forme de gouttes de solvants déposées sur une surface, et notamment de l'angle de contact formé par ces gouttes avec la-dite surface.

En effet, lorsqu'une goutte de solvant est déposée sur une surface plane, la forme de la goutte une fois à l'état d'équilibre dépend de la densité massique du liquide en question et des forces capillaires qui minimisent l'énergie totale du système [159]. Ainsi, comme l'illustre la figure 2.15, l'angle de contact θ dépend de l'énergie de surface de la couche γ_S, de la tension superficielle du liquide γ_L, et de la tension d'interface liquide–surface Γ_{SL}. La relation d'Young-Dupré permet une première approximation de cette relation :

$$\gamma_S - \Gamma_{SL} = \gamma_L \cos(\theta) \tag{2.11}$$

Cependant, la relation 2.11 ne prend pas en compte les interactions polaires et dispersives entre le liquide et la surface. Il a donc été choisi d'utiliser la relation d'Owens-Wendt reliant l'angle de contact θ d'un liquide de tension superficielle $\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$ aux contributions disperses et polaires de l'énergie de surface $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$ pour ces caractérisations. Cette relation s'exprime comme [160]

$$\gamma_L \frac{1+\cos(\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \tag{2.12}$$

Ainsi, la mesure d'angles de contacts pour différents solvants de tension superficielle connue permet de construire une droite $y = ax + b$ où :

$$y = \gamma_L \frac{1+\cos(\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} \quad ; \quad x = \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} \quad ; \quad a = \sqrt{\gamma_S^P} \quad et \quad b = \sqrt{\gamma_s^D}$$

La lecture du coefficient directeur a et de l'ordonnée à l'origine b donne ainsi accès aux valeurs γ_S^P et γ_S^D pour la couche considérée.

L'énergie de surface de couches de SnO_2 déposées sur substrat de verre/ITO (substrat de type 2, tableau 2.1) a été identifiée par mesure d'angles de contact formés par des gouttes d'eau dé-ionisée, d'éthylène glycol, de 1-bromonaphtalène et de diiodométhane. Les valeurs de tensions superficielles de ces solvants sont définies par le modèle de Ström.

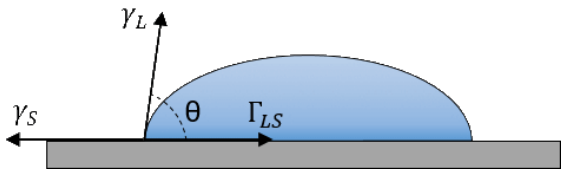

Figure 2.15. – Schéma représentant l'étalement d'une goutte de liquide de tension superficielle γ_L sur une surface d'énergie de surface γ_S à l'équilibre thermodynamique.

Afin de mieux illustrer la capacité de mouillabilité des surfaces de SnO_2 caractérisées en fonction de la tension superficielle de divers liquides, des enveloppes d'étalement ont été construites à partir de l'équation 2.12. La méthodologie consiste à déterminer l'ensemble des couples $\left(\gamma_L^P\,;\,\gamma_L^D\right)$ pour lesquels $\theta = 0°$. La dérivation est détaillée en annexe B.

2.2.4. Spectroscopie photo-électronique

2.2.4.1. Spectroscopie photo-électronique à rayons X

L'environnement chimique de couches de SnO_2 et de Pvk respectivement déposées sur verre/ITO et verre/ITO/SnO_2 a été analysé par spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) et spectroscopie photo-électronque aux rayons X de haute énergie (HAXPES). Ces mesures ont été réalisées à la plateforme de micro et nano-caractérisation (PFNC) sur le site du CEA Grenoble, respectivement sur un équipement VersaProbe II de Physical Electronics, à partir du rayonnement X issu d'une source monochromatique en aluminium (raie Al $K\alpha$, émettant à $E_{K\alpha} \approx 1\ 486{,}7$ eV) et sur un équipement PHI Quantes, du même fabriquant, à partir d'un rayonnement X issu d'une source monochromatique en chrome (émission à 5 414,8 eV pour Cr $K\alpha$). Durant les mesures, une double neutralisation des effets de charge par bombardement ionique et bombardement électronique de faible énergie cinétique ($E_c^{e^-} < 100$ eV et $E_c^{ion} < 15$ eV respectivement) a été employée. Ces caractérisations ont été conduites sous ultra-vide à une pression résiduelle inférieure à 10^{-6} Pa.

Cet ensemble de techniques de caractérisation se base sur l'effet photo-électrique : l'irradiation de la surface par des rayons X intenses provoque (entre autres phénomènes) l'éjection d'électrons de cœur des atomes constitutifs de la couche sondée. Certains de ces électrons s'échappent du matériau sans collisions et ont donc une énergie cinétique E_c précise :

$$E_c = h\nu - E_B - \phi_{\text{det}} \tag{2.13}$$

Dans cette équation, $h\nu$ est l'énergie des rayons X employés, E_B correspond à l'énergie de liaison de l'électron initialement positionné sur une certaine orbitale atomique, et ϕ_{det} correspond au travail de sortie du spectromètre [161]. Comme illustré en figure 2.16, ces photo-électrons sont alors collectés et triés en fonction de leur énergie cinétique, et donc en fonction de l'énergie de liaison qu'ils avaient au sein du matériau, grâce à l'équation 2.13 et connaissant ϕ_{det} via un calibrage. Un spectre du flux de photo-électrons collectés en fonction de leur énergie de liaison initiale est alors construit. Sur ces spectres, divers pics d'intensité apparaissent pour les énergies qui correspondent précisément à l'énergie de liaison d'un électron issu d'une certaine orbitale atomique d'un élément du tableau périodique (sauf H et He) si celui-ci est un constituant de la couche sondée.

La XPS, tout comme l'HAXPES, permet donc d'identifier les éléments chimiques constitutifs de la surface d'une couche dans la limite de la profondeur de pénétration de l'irradiation et du libre-parcours moyen des électrons dans le matériau considéré. Ce dernier varie sensiblement d'un matériau à l'autre [161], mais généralement, la XPS basée sur une source Al $K\alpha$ permet de sonder une profondeur d'environ 3 nm à 10 nm sous la surface. C'est pour cette raison que l'HAXPES a été également employée pour l'analyse de la chimie des couches minces étudiées. En effet, l'énergie plus élevée de

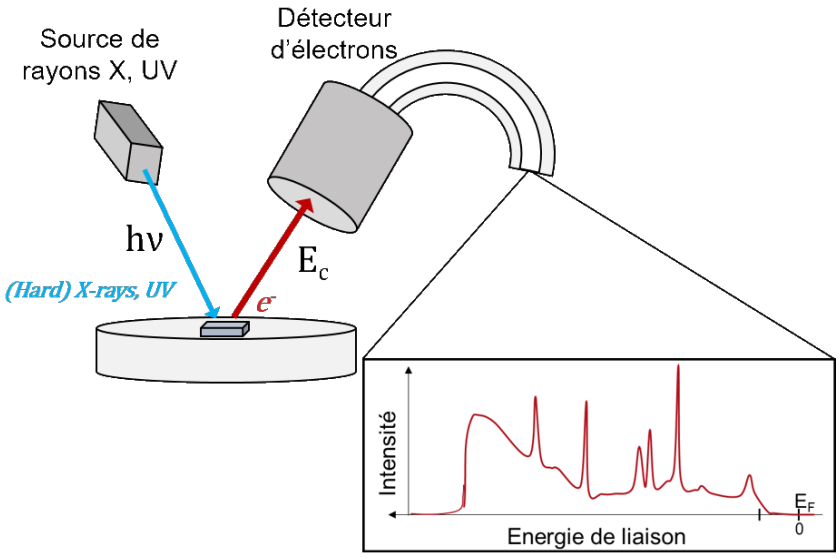

Figure 2.16. – Schéma de principe d'une mesure par spectroscopie photo-électronique (XPS ou HAXPES ou encore UPS).

l'irradiation par la ligne $K\alpha$ du Cr implique une plus grande profondeur de pénétration et donc de sonder une épaisseur comprise entre 10 nm et 30 nm.

La XPS et son dérivé, l'HAXPES permettent d'identifier différents environnements chimiques pour un même élément détecté. En effet, la position fine du pic d'intensité relatif aux photo-électrons d'une certaine orbitale est légèrement modifiée en fonction des liaisons chimiques ou ioniques dans lequel l'élément considéré est impliqué. De plus, la présence de divers environnements chimiques pour un même élément dans un même échantillon se traduit par un élargissement et généralement une asymétrie du pic. Une interpolation de ce dernier permettant de déconvoluer les différentes contributions au signal est alors nécessaire. Dans ces travaux, les spectres ont été traités par une fonction gaussio-lorentzienne à l'aide du logiciel Multipak.

En outre, une analyse quantitative de la proportion atomique en présence des éléments identifiés est théoriquement possible puisque l'intensité des pics est directement proportionnelle à la concentration atomique pondérée par un facteur de sensibilité relatif [161]. Une telle analyse a été réalisée pour les couches de SnO_2 à l'aide des facteurs de sensibilité relatifs implémentés dans le logiciel Multipak. Cependant, les facteurs de sensibilité relatifs, bien connus dans le cas de l'XPS peuvent être relativement imprécis dans le cas de l'HAXPES.

- *Caractérisation d'interface enterrée par HAXPES*

Afin d'analyser chimiquement l'interface SnO_2/Pvk, l'HAXPES a été employée en association avec une abrasion ionique à l'argon (Ar^+). Etant donné que l'abrasion Ar^+ est connue pour réduire l'état d'oxydation des espèces constitutives des films gravés, le but a été de graver jusqu'à conserver une épaisseur de Pvk d'environ 15 nm à 20 nm. La profondeur de pénétration de l'HAXPES permet alors de sonder la chimie de l'interface

SnO_2/Pvk enterrée sous ces quelques nm de Pvk.

Pour cela, plusieurs cycles d'abrasion aux ions Ar^+ accélérés à 1 kV et de mesures HAXPES sur films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2 ont été réalisés en enchainant plusieurs cycles mesure/abrasion :

- mesure HAXPES en surface ;
- {Abrasion pendant 2,5 minutes — mesure HAXPES dans le volume de Pvk}
- {Abrasion pendant 2,5 minutes — mesure HAXPES dans le volume de Pvk}
- {Abrasion pendant 1 minute — mesure HAXPES à l'interface SnO_2/Pvk}
- {Abrasion pendant 1 minute — mesure HAXPES à l'interface SnO_2/Pvk}
- {Abrasion pendant 1 minute — mesure HAXPES à l'interface SnO_2/Pvk}
- {Abrasion pendant 2 minutes — mesure HAXPES à l'interface SnO_2/Pvk}
- {Abrasion pendant 2 minutes — mesure HAXPES à l'interface SnO_2/Pvk}

2.2.4.2. Spectroscopie photo-électronique aux rayons UV

La spectroscopie photo-électronique aux rayons UV (UPS) a été employée afin de caractériser le travail de sortie et le niveau d'énergie maximum de la bande de valence de couches minces de SnO_2 et de Pvk déposées respectivement sur c-Si (substrat de type 3, tableau 2.1) et c-Si/SnO_2 [4]. L'UPS repose sur le même principe que l'XPS, toutefois l'énergie d'irradiation est particulièrement plus faible, puisqu'à base de rayons UV ($h\nu_{UV} \approx 21{,}22$ eV $\ll h\nu_{X\text{-Al}} \approx 1\ 486{,}7$ eV). Par conséquent, seuls les électrons de valence peuvent être extraits des couches caractérisées et la profondeur d'analyse est réduite à environ 1 nm [161]. En revanche, la résolution spectrale est améliorée, ce qui rend possible la détermination de variations de travaux de sortie ou d'énergie d'ionisation jusqu'à l'ordre de la dizaine de meV.

Les mesures UPS ont été réalisées à l'institut Lavoisier de Versailles sur un équipement Escalab 250 Xi de l'équipementier ThermoFisher Scientific. La source d'UV employée est la raie $I\,\alpha$ d'une lampe helium (He) qui permet une illumination monochromatique à $h\nu \approx 21{,}22$ eV. Les mesures ont été effectuées sous ultra-vide (pression résiduelle inférieure à 10^{-6} Pa). Lors des mesures, une polarisation de biais d'environ 2 V a été appliqué aux échantillons afin d'augmenter le signal. Le traitement des données collectées a ensuite suivi une procédure particulière afin d'éliminer ou minimiser des artefacts dans le signal dus aux raies d'émission satellite He $I\,\beta$ et He $I\,\gamma$. Enfin, la valeur exacte du biais de tension est identifiée afin de la soustraire aux valeurs d'énergies de liaisons mesurées lors de l'analyse.

Bien que les intensités respectives des raies He $I\,\beta$ He $I\,\gamma$ soient significativement plus faibles que l'émission He $I\,\alpha$, ces lignes satellites peuvent néanmoins engendrer un signal dans la bande interdite qui peut être confondu avec celui, réel, issus de niveaux pièges. Toutefois, vu qu'elles émettent à une longueur d'onde bien précise, les artefacts associées à ces lignes satellites peuvent être identifiés. En effet, la raie He $I\,\beta$ rayonne à une énergie $h\nu \approx 23{,}087$ eV et la raie He $I\,\gamma$ à $h\nu \approx 23{,}742$ eV. La procédure d'élimination ou

4. Des caractérisations UPS de couches déposées sur substrat de verre/ITO ont également été tentées mais ont produit des artefacts de mesures difficiles à interpréter.

minimisation des artefacts engendrés par ces lignes d'émission satellites est la suivante :

1. Création de réplications du signal mesuré (réplicas) décalés sur l'échelle des énergies de $h\nu \approx 21{,}22 - 23{,}087$ eV et de $h\nu \approx 21{,}22 - 23{,}742$ eV ;
2. L'intensité de ces réplicas est atténuée par rapport à celle du signal initial selon un facteur déterminé empiriquement propre aux lampes utilisées par l'équipement. Ici, le réplica pour la raie He $I\,\beta$ est atténué par un facteur égal à 0,012 et celui de la raie He $I\,\gamma$ par un facteur égal à 0,004 ;
3. Ces réplicas sont soustraits au signal mesuré.

La figure 2.17, qui représente le spectre UPS d'une surface d'Au et ses réplicas aux niveaux de l'amorce de la bande de valence en échelle semi-logarithmique, permet de rendre compte de la procédure tout juste décrite.

2.2.5. Caractérisation par spectroscopie de masse en temps de vol d'ions secondaires

Des empilements de verre/ITO/SnO_2/Pvk ont été analysés par spectroscopie de masse par temps de vol d'ions secondaires (ToF-SIMS) couplée à une abrasion ionique afin de déterminer la présence de divers constituants chimiques le long des profils d'épaisseur de ces empilements. Ces mesures ont été réalisées à la PFNC sur le site du CEA Grenoble

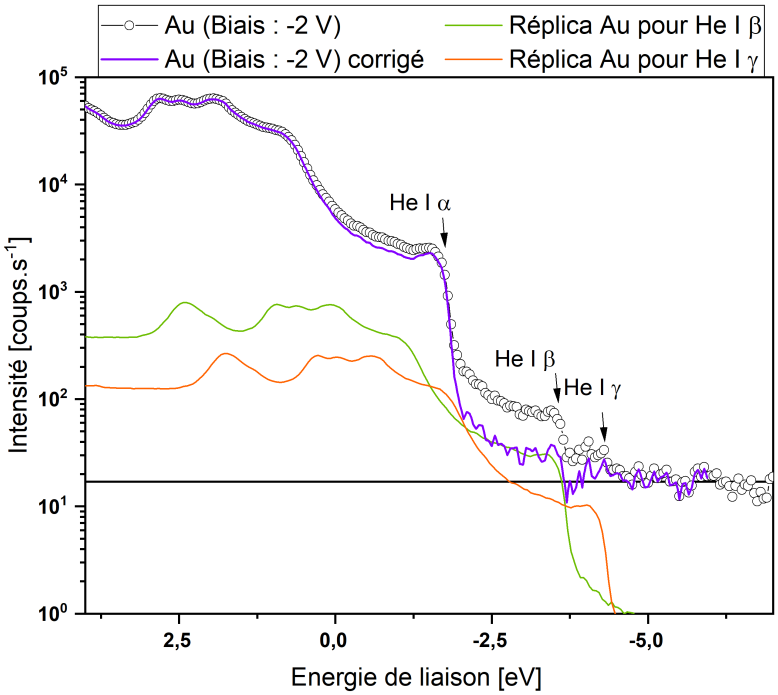

Figure 2.17. – Tracé en échelle semi-logarithmique d'un spectre UPS d'une surface d'Au centré sur l'amorce du signal de la bande de valence , réplicas du signal pour les lignes satellites He $I\,\beta$ et He $I\,\gamma$ et signal corrigé.

avec un spectromètre TOF.SIMS 5 de l'équipementier IONTOF. Le faisceau d'abrasion est un faisceau mono-atomique de césium Cs^+ accéléré à 0,5 keV de haute fluence (courant de faisceau d'environ 48 nA). Le faisceau d'analyse est un faisceau poly-atomique de bismuth Bi_3^+ hautement énergétique, accéléré à 30 keV. L'analyse s'est concentrée sur la collection de fragments ioniques positifs. Les mesures s'effectuent sous ultra-vide, à une pression résiduelle inférieure à 10^{-6} Pa.

L'analyse ToF-SIMS consiste à récolter et répartir selon leur masse (elle-même déterminée par leur temps de vol) des fragments ioniques éjectés hors de la surface d'un échantillon par un bombardement ionique. En pratique, un faisceau ionique pulsé hautement énergétique (de l'ordre de plusieurs dizaines de keV) est focalisé sur la surface d'un échantillon. Á l'impact, les ions arrachent des atomes, des groupes d'atomes, des ions ou des fragments moléculaires ionisés. Ces espèces ioniques secondaires sont ensuite accélérées vers un analyseur de temps de vol qui permet de déterminer le ratio de leur masse par rapport à leur charge électrique et ainsi remonter à la nature de l'ion ou du fragment ionique en question.

A cela peut s'ajouter un système de gravure par abrasion ionique, via l'implémentation en alternance avec le faisceau d'analyse d'un deuxième faisceau d'ions (dans le cadre de cette étude du Cs^+) peu énergétique (inférieur à 2 keV mais au flux beaucoup plus intense. Celui-ci abrase alors un certain volume de matière entre chaque analyse ToF-SIMS, permettant de caractériser l'empilement de couches minces dans son profil. Le fait que l'énergie par ion Cs^+ soit peu intense permet de graver sans endommager le reste de l'empilement dans sa profondeur [162].

Le premier avantage du ToF-SIMS est sa haute sensibilité [162]. En revanche, cette technique rend difficile toute analyse quantitative en raison du nombre important de paramètres qui entre en jeu dans l'intensité du signal (on parle d'effet de matrice). En effet, l'intensité récoltée pour une espèce donnée s'exprime comme :

$$i^S = I^P Y_A \alpha_A \eta_d \Theta_A X_A \tag{2.14}$$

avec I^P l'intensité du faisceau d'ions d'analyse, Y le rendement de pulvérisation de l'espèce considérée A, α_A la probabilité d'ionisation de cette espèce, η_d l'efficacité du détecteur, Θ_A son abondance isotopique, et enfin X_A la concentration de cette espèce dans le matériau. Cela implique que l'intensité mesurée en ToF-SIMS pour deux espèces différentes ne peut pas être employée pour comparer leurs concentrations relatives dans l'échantillon sondé [162].

2.2.6. Caractérisation par DRX

La technique de caractérisation de couches minces par diffraction des rayons X a été employée sur divers échantillons de verre/ITO/SnO_2 et verre/ITO/SnO_2/Pvk et même sur cellules complètes à l'aide d'un instrument Aeris de Malvern Panalytical équipé d'une source de cobalt ($K_\alpha \approx 1{,}789$ Å).

Cette technique permet d'examiner la structure cristalline d'un échantillon. Pour cela, la surface de l'échantillon est irradiée aux rayons X avec un certain angle θ (qui est par convention le complémentaire de l'angle d'incidence). Une partie de ce faisceau de rayons X est alors réfléchie par la surface de l'échantillon. Si ce dernier présente des plans

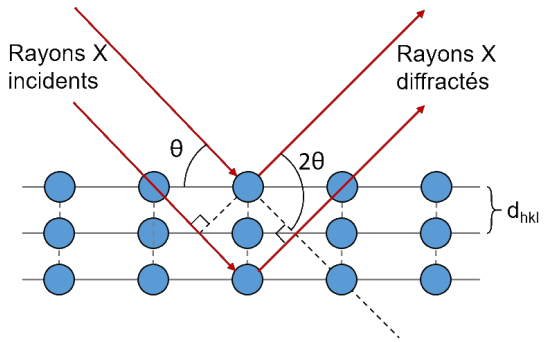

Figure 2.18. – Schéma représentant la diffraction d'un faisceau de rayons X par un réseau cristallin.

cristallins comme en figure 2.18, le faisceau est diffracté par le ou les réseaux cristallins selon la relation de Bragg :

$$2d_{\text{hkl}} \sin(\theta) = p\lambda \tag{2.15}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans de la famille (hkl), θ l'angle d'incidence, λ la longueur d'onde des rayons X et $p \in \mathbb{Z}$ l'ordre de diffraction. Ainsi, pour chaque p entier, une interférence constructive des rayons diffractés se produit. L'intensité diffractée est alors mesurée par un détecteur placé sur la trajectoire de la réflexion spéculaire. Un balayage des angles d'incidence permet donc d'après l'équation 2.15, d'acquérir des pics d'intensité à des angles caractéristiques de familles de plans (hkl) et ainsi retrouver le type de réseau cristallin de la couche examinée notamment.

L'échantillon est mis en rotation à 60 tours par minute pendant l'acquisition. Celle-ci est effectuée sur une plage angulaire de 8° à 65° en 2θ, avec un pas de 0,043 5°. Après la mesure, les diffractogrammes sont transposés numériquement à partir de l'équation de Bragg (équation 2.15) pour être représentés en fonction des angles 2θ d'une irradiation par une source cuivre ($K_\alpha \approx 1{,}541$ Å).

2.2.7. Microscopies

2.2.7.1. Microscopie électronique à balayage

Divers clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés sur différents échantillons au cours de ce projet de thèse. Ces images ont été obtenues à l'aide d'un équipement Nova NanoSEM 630, de chez FEI Company. Une distance de travail comprise en 6,5 mm et 7 mm et une tension d'accélération de 3 kV ont été utilisées. L'emploi d'un détecteur spécifique a permis de faire ressortir le contraste chimique par rapport à la topographie à partir de la collection des électrons secondaires. L'analyse des clichés (MEB) a le plus souvent recouru à l'utilisation du logiciel ImageJ. Notamment, la détection des différentes phases et le calcul de leur aires respectives a été effectuée avec ImageJ.

2.2.7.2. Microscopie électronique à transmission

Des clichés par microscopie électronique en transmission (MET) ont également été réalisés sur des empilements c-Si/ITO/SnO_2/Pvk/PTAA à l'aide d'un TEM Tecnai Osiris, de l'équipementier FEI, équipé d'un détecteur des rayons X ChemiSTEM. Le choix de substrat de c-Si (substrat de type 3, tableau 2.1) a été fait pour faciliter la préparation de l'échantillon en lame amincie pour l'analyse MET. La couche de PTAA n'a été déposée que par mesure de protection, l'objectif de la mesure étant d'analyser l'interface SnO_2/Pvk. Ces mesures ont été réalisées après une préparation des échantillons en lames minces par faisceau d'ions focalisé (FIB) au sein de la PFNC du CEA Grenoble à l'aide d'un équipement FIB Strata DB400 de FEI. La tension d'accélération utilisée a été de 200 kV. Des profils de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont également été réalisés afin de sonder l'évolution de la chimie des couches le long des empilements caractérisés. Cette technique de spectroscopie se base sur l'émission de rayons X par l'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons fortement énergétiques. Un histogramme du nombre de photons X collectés en fonction de leur énergie peut alors être établi. Sachant que chaque élément du tableau périodique ne peut émettre des photons X qu'à des énergies qui lui sont propres, l'analyse du spectre obtenu permet d'identifier les éléments en présence.

2.2.7.3. Microscopie en champ proche

2.2.7.3.1. Microscopie à force atomique

La technique de microscopie de force atomique (AFM) a été employée pour caractériser la topographie en surface d'échantillons de verre/ITO et verre/ITO/SnO_2 avec une très haute résolution verticale. Ces mesures ont été réalisées avec un instrument Dimension FASTSCAN du constructeur Bruker, équipé d'une pointe du même constructeur (référence FASTSCAN-A). Le mode d'opération choisi a été le *mode tapping* modulé en amplitude.

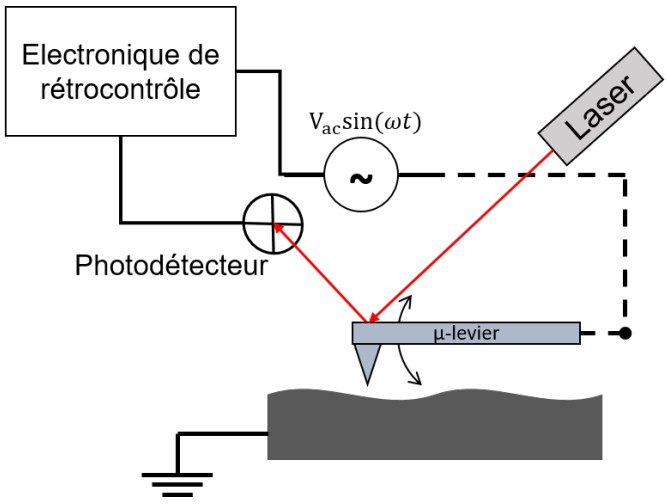

Figure 2.19. – Schéma de principe d'imagerie par AFM.

Le principe de mesure repose sur l'interaction qui s'établit entre la surface de l'échantillon et la pointe AFM positionnée en bout d'un micro-bras de levier. En mode tapping, après avoir été approché au voisinage de la surface, le micro-levier est mis en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La pointe balaye alors la surface de l'échantillon. Le changement de topographie induit un changement dans les forces d'interactions s'appliquant sur la pointe, ce qui décale sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation étant contrôlée par une boucle de rétro-action (voir figure 2.19, la variation des forces appliquées sur la pointe déphase le signal détecté par rapport à la consigne. Ce déphasage s'exprime :

$$\Delta\psi = -\frac{2Q\Delta\omega}{\omega_0} \approx -\frac{Q}{k_s}\frac{\partial F_z}{\partial z} \tag{2.16}$$

où Q est le facteur de qualité du micro-bras de levier (qui dépend de sa masse, sa géométrie et du milieu ambiant), k_s sa constante de raideur, $\omega_0 = 2\pi\nu$ la pulsation (et ν la fréquence) de résonance initiale et $\Delta\omega$ le changement de pulsation de résonance induit par l'interaction avec l'échantillon. F_z est quant à elle la projection selon la normale à l'échantillon de la force totale d'interaction de celui-ci avec la pointe. La correction par rétro-action du signal appliqué pour conserver la même amplitude d'oscillation permet de rendre compte de la variation de topographie. En particulier, la résolution sur la variation verticale de cette dernière peut être aussi fine que l'Å. La résolution latérale en revanche dépend de la pointe utilisée lors de la mesure. Dans le cas des mesures effectuées pour ces travaux, la résolution latérale est de l'ordre de 100 nm.

2.2.7.3.2. Microscopie à sonde de Kelvin

Le travail de sortie en surface de couches de SnO_2 déposées sur verre/ITO ou en surface de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2 a pu être caractérisé par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) à l'aide de l'instrument Dimension FASTSCAN de Brüker, équipé d'une pointe SCM-PIT-V2 du même fabriquant. Cette technique de caractérisa-

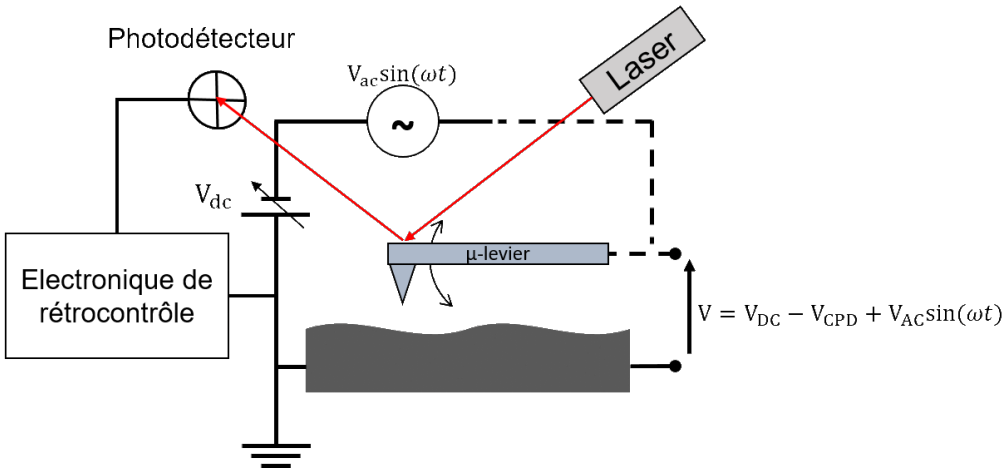

Figure 2.20. – Schéma de principe de l'imagerie de travail de sortie par KPFM.

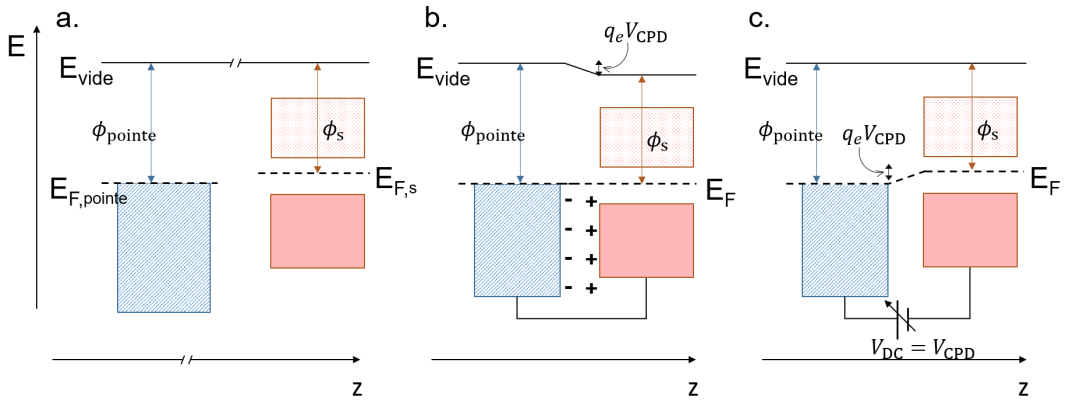

Figure 2.21. – Diagrammes d'énergie schématisés représentant le principe de la mesure de travail de sortie par sonde de Kelvin. A partir de deux matériaux aux travaux de sortie différents ϕ_{pointe} et ϕ_s éloignés (a.), leur mise en contact entraine un transfert de charges électrique de l'un à l'autre afin d'aligner leur niveau de Fermi (b.). Cela crée une tension V_{CPD} entre la pointe et l'échantillon. L'annulation de cette tension par l'application d'un biais $V_{\text{DC}} = V_{\text{CPD}}$ (c.) permet de lire la valeur de V_{CPD} et d'en extraire le travail de sortie ϕ_s de l'échantillon si ϕ_{pointe} est connu.

tion est une variante de l'AFM, pour laquelle la pointe est conductrice et électriquement reliée à un circuit électrique comprenant l'échantillon formant ainsi une capacité plane avec ce dernier. Cette capacité est alors sensible aux forces électrostatiques s'établissant entre l'échantillon et la pointe. Ces forces étant directement liées à la différence de potentiel de contact V_{CPD} entre l'échantillon et la pointe, qui dépend elle-même de la différence de travail de sortie $\Delta\phi$ entre ces deux éléments.

En particulier, en mode tapping, une tension sinusoïdale $V_{\text{app.}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t)$ est appliquée entre l'échantillon et la pointe (voir schéma figure 2.20). Cette tension $V_{\text{app.}}$ vient donc s'ajouter à la tension V_{CPD} induite par la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface de l'échantillon. La tension totale entre les deux est donc de la forme : $V = V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t)$. Par conséquent, la force électrostatique entre la pointe et l'échantillon dérive du travail électrique de la capacité formée $W = \frac{1}{2} C V^2$ telle que [163]

$$\|F\overrightarrow{e_z}\| = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{2} C V^2\right) = F_{\text{DC}} + F_\omega + F_{2\omega} \tag{2.17}$$

La dérivation des composantes de l'équation 2.17 montre que F_ω est de la forme [163] :

$$F_\omega = \frac{\partial C}{\partial z}\left(V_{\text{DC}} - V_{\text{CPD}}\right) V_{\text{AC}} \sin(\omega t) \tag{2.18}$$

L'évolution de cette composante peut être suivie grâce au déphasage de l'oscillation enregistrée sur le détecteur par rapport à la valeur de consigne ω (voir figure 2.20) comme pour l'AFM avec l'équation 2.16. En mode modulation d'amplitude, la boucle de rétro-action est paramétrée pour moduler V_{DC} afin d'annuler la composante F_ω, ce qui permet d'extraire $V_{\text{DC}} = V_{\text{CPD}}$. Or, comme l'illustre la figure 2.21, V_{CPD} est lié à la

différence de travail de sortie entre la pointe et l'échantillon selon [163] :

$$\phi_S = \phi_{\text{pointe}} - q_e V_{\text{CPD}} \tag{2.19}$$

où $q_e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire. Le travail de sortie de la pointe ϕ_{pointe} étant connu, la mesure KPFM permet donc de connaitre la valeur du travail de sortie en surface de l'échantillon en chaque point analysé.

2.2.8. Caractérisations électriques de cellules photovoltaïques

2.2.8.1. Mesure ce densité de courant–tension

La caractérisation principale d'une cellule photovoltaïque est la mesure de sa réponse en courant, ou densité de courant J, à une excitation continue en tension V, communément appelée mesure de densité de courant–tension (mesure J(V)). Cette technique de mesure, lorsque réalisée sous illumination standard AM1.5G, permet d'extraire les grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η propres à la cellule (se référer au paragraphe 1.1.2, chapitre 1).

Ces mesures ont été réalisées sous air libre, à l'aide d'un simulateur solaire Oriel Sol1A du fabriquant Newport équipé d'une lampe Xenon. Il est relié à un multimètre (Keithley) également source de tension. Afin de pouvoir comparer les différentes caractérisations J(V) entre elles tout au long de la thèse, les paramètres suivants ont été choisis comme *standards* :

- balayage en tension : pas de 0,05 V ; 1 point toutes les 50 ms
- répétition des mesures selon l'ordre suivant :
  1. balayage inverse dans le noir ;
  2. balayage direct dans le noir ;
  3. balayage inverse sous AM1.5G ;
  4. balayage direct sous AM1.5G ;
- l'intervalle de mesure est $[-1{,}15\,;2]$ V ou $[-0{,}5\,;1{,}25]$ V
- l'illumination est coupée entre chaque balayage

Pendant les mesures, la cellule SJ Pvk est placée sur un ventilateur afin de contenir l'échauffement induit par l'illumination.

2.2.8.2. Spectroscopie d'impédance

Le comportement de cellules SJ Pvk sous excitation en tension alternative a également été examiné par spectroscopie d'impédance à l'aide d'un équipement SP-300 Potentiostat, du fabriquant Biologic, contrôlé par un logiciel EC-Lab dédié à la mesure d'impédance. Cette technique mesure la réponse en courant à une excitation fréquentielle de la cellule caractérisée. La fonction de transfert entre le signal d'entrée $V_{IN} = V_0 \sin(\omega t)$ et de sortie $J_{\text{OUT}} = I_0 \sin(\omega t + \psi)$ est donc l'impédance de la cellule. L'analyse de celle-ci et du déphasage qu'elle induit entre le signal d'entrée et de sortie permet d'étudier les effets résistifs, capacitifs et inductifs au sein de la cellule [164]. Dans le cadre de ces travaux, l'impédance complexe dans le noir de cellules SJ Pvk a été analysée en représentation de Nyquist, sur un intervalle de fréquences de $[1\,;2 \times 10^6]$ Hz. Les courbes

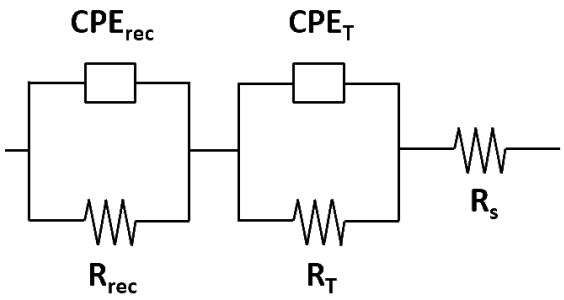

Figure 2.22. – Circuit électronique équivalent utilisé pour la modélisation de la réponse fréquentielle des cellules SJ Pvk.

expérimentales ont été interpolées par un modèle de circuit électronique équivalent basé sur deux sous-systèmes résistif–capacitifs, tel que schématisé en figure 2.22. La présence d'espèces ioniques dans les dispositifs caractérisés ne permettant pas une simulation des cellules à basses fréquences, un élément distributif de phase constante (CPE) a été utilisé en remplacement de la capacitance [164]. Cependant, les données expérimentales ne montrant pas non plus une courbe parfaitement semi-circulaire aux hautes fréquences, la représentation de Nyquist sur ces fréquences à également été réalisée en employant un CPE.

L'impédance d'un tel élément est [164] :

$$Z_{\mathrm{CPE}} = \frac{1}{Q(i\omega)^{\kappa}} \tag{2.20}$$

où $\kappa \in [0;1]$ est le paramètre de dispersion qui détermine la signification physique de Q. Si $\kappa = 1$, le CPE correspond à une capacitance idéale et $Q = C$. A l'opposé, si $\kappa = 0$, le CPE correspond à une simple résistance indépendante de la fréquence et $Q = \frac{1}{R}$. La plupart du temps, l'interpolation donne $0,5 < \kappa < 1$, correspondant à la dispersion des temps de relaxation du sous-système qui dépend de la fréquence et qui conduisent à l'apparition de demi-cercles distordus en représentation de Nyquist [164].

Le script en langage python de l'algorithme d'interpolation développé pour ces caractérisations est consultable en annexe C.

Chapitre 3.

Caractérisations de couches minces en SnO_2 et en pérovskite pour une intégration en cellules photovoltaïques

L'objectif poursuivi dans ce chapitre est d'étudier la possibilité de réaliser des couches sélectives d'électrons (*i.e.* ESL) en SnO_2 par ALD pour une application dans les cellules photovoltaïques à base de Pvk. Pour cela, diverses propriétés de couches minces de SnO_2 déposées par ALD (SnO_2^{ALD}) sont caractérisées et comparées à celles de couches minces de SnO_2 déposées par voie liquide (SnO_2^{NP}). Ces dernières étant employées comme ESL de manière standard par le laboratoire pour la fabrication de cellules pérovskite de type « NIP », elles servent ici de référence. Dans un second temps, sachant que la formation de films de pérovskite peut différer selon le substrat [65, 118, 165, 166], l'influence de la nature de la couche de SnO_2 sur la morphologie et la chimie de surface, la structure cristalline ainsi que les propriétés optiques de films de pérovskite est étudiée.

3.1. Comparatif des propriétés de couches de SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide

Dans cette première partie la nature chimique de l'oxyde d'étain déposé par ALD est vérifiée en tout premier lieu grâce à des mesures de spectroscopie photo-électronique. Les propriétés morphologiques, optiques et électriques de couches minces de SnO_2^{ALD}, initialement inconnues, sont ensuite caractérisées. Ces propriétés sont ici situées par rapport à la littérature et comparées dans le même temps aux propriétés des couches de référence en SnO_2^{NP}. Enfin, ayant en vue l'intégration des couches de SnO_2^{ALD} en cellules à base de pérovskite, leurs propriétés d'énergie de surface, notamment vis-à-vis de l'étalement de la solution de pérovskite sur ces couches (voir procédé en paragraphe 2.1.3.2, chapitre 2), sont également examinées.

3.1.1. Caractérisation de la composition des films de SnO_2 déposés par ALD

Au regard de la fonction d'ESL qu'on souhaite donner aux couches déposées par ALD, il apparaît nécessaire de s'assurer de leur nature chimique, puisque celle-ci, dans le cas des oxydes d'étain, détermine le type « n » ou « p » du matériau. Pour cela, des couches minces de 30 nm d'épaisseur ont été déposées par ALD sur substrats de verre/ITO (voir paragraphe 2.1.5.1, chapitre 2) puis caractérisées par spectroscopie photo-électronique

à rayons X de haute énérgie (HAXPES) (voir section 2.2.4.1). Afin de sonder une profondeur plus importante sous la surface des couches, la technique d'HAXPES a été ici préférée à l'XPS. Cette approche permet ainsi de minimiser la contribution de la chimie de surface et obtenir une caractérisation propre au volume des couches (voir chapitre 2, section 2.2.4.1).

La figure 3.1 montre les spectres de survol obtenus par HAXPES sur une couche de 30 nm d'oxyde d'étain déposée par ALD et d'une couche d'oxyde de référence de SnO_2^{NP}. On remarque que tous les pics détectés correspondent à une émission d'électrons d'une orbitale ou de type Auger d'un atome Sn ou O, avec un pic supplémentaire propre à l'orbitale K 1s uniquement dans le cas du SnO_2^{NP}. Le potassium provient très probablement de la solution dans laquelle sont dispersées les nanoparticules de SnO_2 avant leur dépôt par spin-coating (se référer au chapitre 2, tableau 2.2) et dans laquelle le potassium agit comme stabilisateur. L'HAXPES révèle donc que des résidus de potassium subsistent dans les films de SnO_2^{NP} après leur dépôt, probablement entre les nanoparticules. Aucune autre différence n'est notée à ce niveau de résolution entre les deux spectres présentés. De plus, on constate sur la figure 3.2 qu'il n'y a pas de pic d'intensité sur les spectres HAXPES au niveau des énergies de liaison de l'orbitale N 1s et C 1s, ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a pas de résidus de précurseur en quantité détectable dans les couches de SnO_2^{ALD}. Ainsi seuls les éléments Sn et O sont détectés par HAXPES sur les films déposés par ALD. On en conclut que la recette ALD employée permet le dépôt d'une couche d'oxyde d'étain sans résidu de précurseur détectable.

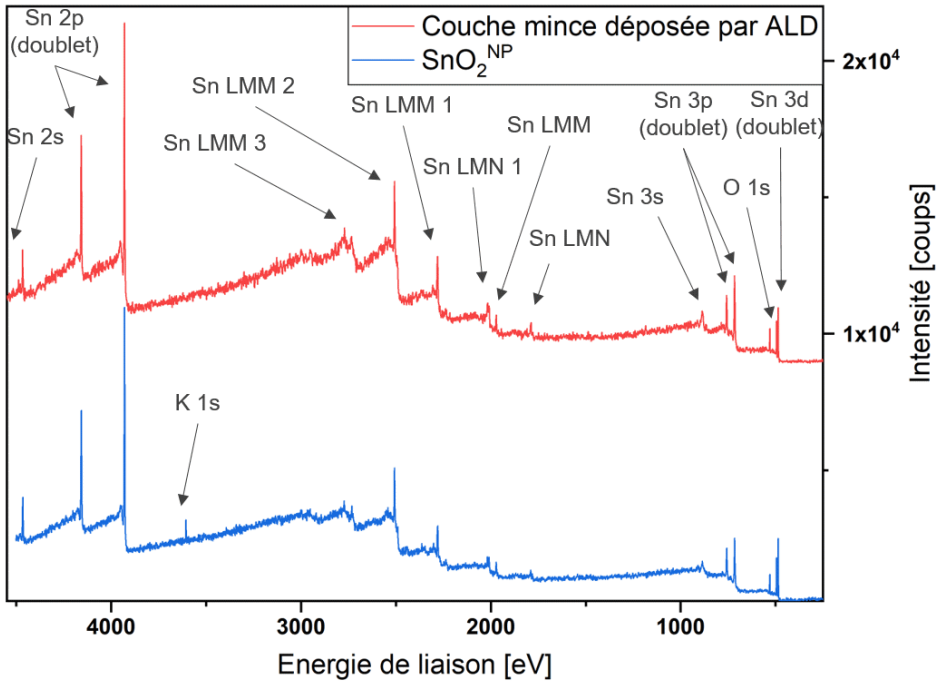

Figure 3.1. – Spectres HAXPES de survol pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD et par voie liquide. Les pics détectés correspondent à l'émission de photo-électrons et d'électrons Auger des espèces Sn et O (et K pour le SnO_2^{NP}).

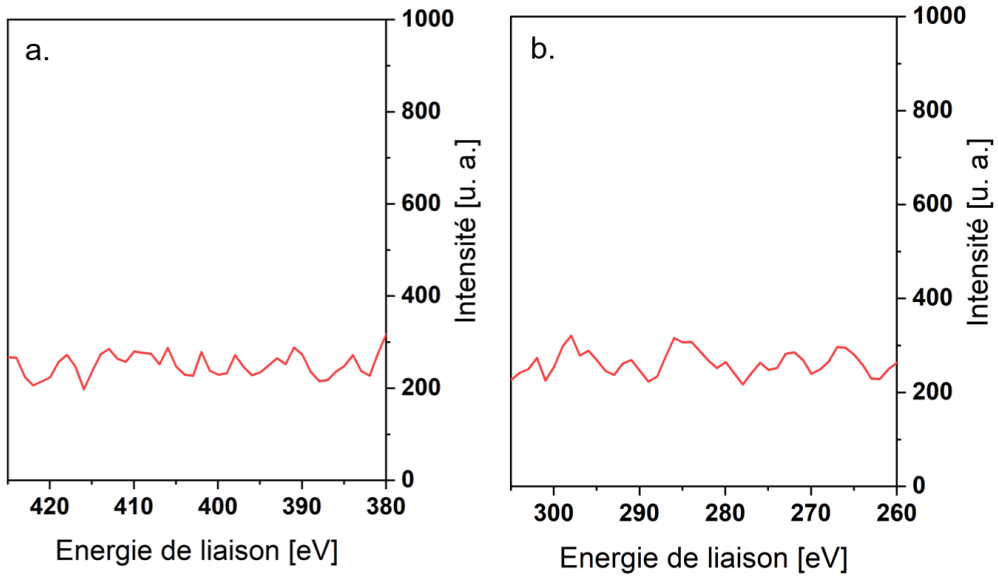

Figure 3.2. – Spectre HAXPES d'une couche mince d'oxyde d'étain déposée par ALD centré sur les énergies de liaison de l'orbitale N 1s (a.) et C 1s (b.).

Il faut toutefois aller plus loin dans l'étude de ces spectres afin d'identifier si la couche déposée par ALD est en dioxyde d'étain (SnO_2), en monoxyde d'étain (SnO) ou la résultante d'une combinaison intermédiaire SnO_x avec $1 < x < 2$. Le degré d'oxydation des atomes d'étain de la couche analysée par HAXPES influe sur l'énergie de liaison des électrons de cœur. Les pics d'émission électronique devraient donc s'élever à de plus hautes énergies pour un spectre issu d'une couche de SnO_2 pur que pour un spectre issu d'une couche de SnO, lui-même présentant des pics à de plus hautes énergies qu'un spectre issu d'une couche d'étain métallique (Sn) [167, 168]. Dans le cas d'un matériau composé de type SnO_x, les pics se verraient élargis et présenteraient une asymétrie du fait de la présence de deux contributions au signal. Il devient donc nécessaire de réaliser une interpolation des pics d'émission électronique de la couche pour détecter une éventuelle convolution de multiples contributions au signal total. De plus, si les facteurs de sensibilité relatifs propres à chaque pic des éléments en présence (ici O et Sn) sont connus, l'interpolation permet une quantification des rapports de concentration entre les différents éléments chimiques présents dans la couche.

La figure 3.3.a montre un spectre de haute résolution centré sur les énergies de liaison de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ d'une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD ainsi que la courbe d'interpolation calculée (voir chapitre 2, section 2.2.4.1). Le signal des électrons émis de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ ne présente qu'une seule contribution, à $E_B \approx 3\ 930{,}1 \pm 0{,}5$ eV. Le fait que ce spectre ne présente qu'une seule contribution démontre que les atomes d'étain contenus dans les couches déposées par ALD partagent le même environnement chimique.

La valeur de l'énergie de liaison mesurée peut maintenant nous renseigner sur la nature de cet environnement chimique. Comme attendu, celle-ci est supérieure d'environ 1,2 eV à l'énergie de liaison Sn $2p_{3/2}$ déterminée par Fondell *et al.* pour de l'étain métallique [168]. En outre, le léger écart à l'énergie de liaison de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ du SnO_2^{NP}

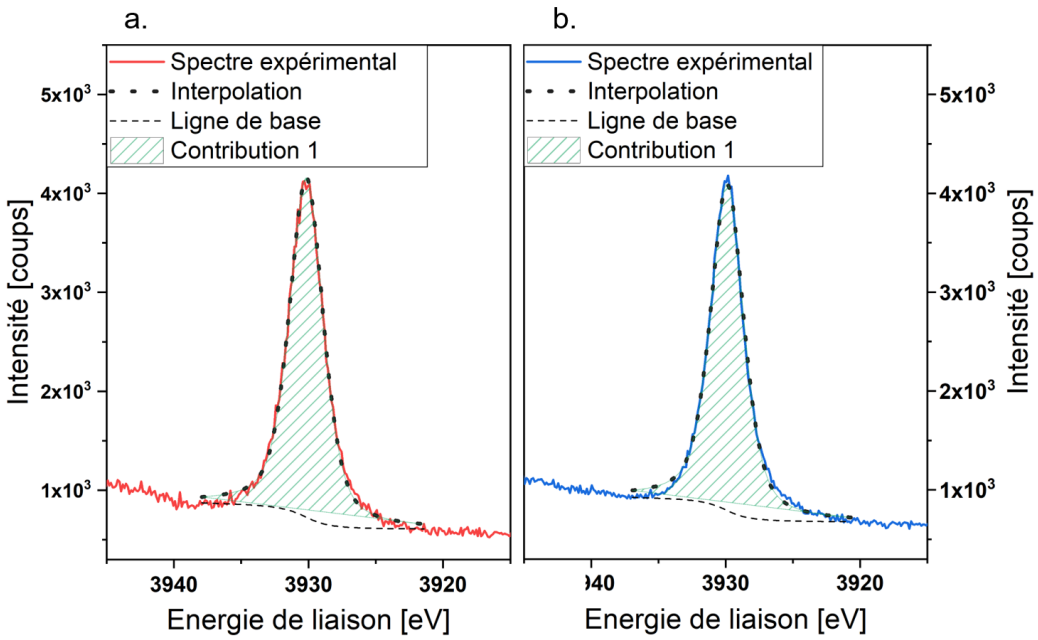

Figure 3.3. – Spectre HAXPES et courbe d'interpolation centrés sur les énergies de liaison de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD (a.) et de SnO_2^{NP} (b.).

observée à $E_B \approx 3\,929{,}9 \pm 0{,}5$ eV sur le spectre en figure 3.3.b est inférieur à la précision de la mesure et n'est donc pas significatif. Néanmoins, connaissant la nature chimique des couches de SnO_2^{NP}, l'énergie de liaison plus élevée détectée pour la couche déposée par ALD assure un degré d'oxydation d'au moins *IV* pour les atomes d'étain dans ces films.

L'analyse du pic relatif à l'orbitale O 1s dans les films de SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP} figures 3.4.a et 3.4.b, nous indique quant à elle, deux environnements chimiques distincts pour les atomes d'oxygène présents dans les films. En effet, l'interpolation met en évidence dans les deux cas une contribution principale centrée en $E_B \approx 530{,}1 \pm 0{,}5$ eV ainsi qu'une contribution secondaire centrée en $E_B \approx 531{,}4 \pm 0{,}5$ eV. Cette dernière crée une asymétrie du pic expérimental aux hautes énergies et peut avoir plusieurs origines. Cette asymétrie est régulièrement rapportée comme étant due à des espèces oxygénées adsorbées en surface ou absorbées au sein des films, notamment des groupes hydroxyles ($-$OH) [16, 28, 169–171]. La présence de ces espèces pourrait être également liée à l'existence de lacunes d'oxygène [169,172], qui sont connues pour être à l'origine d'électrons libres dans la bande de conduction et donc de la conductivité du SnO_2 [172]. En effet, une certaine quantité d'oxygène liée à ces espèces proviendrait directement des lacunes d'oxygène dans l'oxyde d'étain [169, 172].

Le tableau 3.1 présente les rapports de concentration en O et Sn dans les couches déterminés après la quantification permise par l'interpolation du signal aux énergies correspondant aux orbitales Sn $2p_{3/2}$ et O 1s (voir section 2.2.4.1, chapitre 2). La déconvolution de ces derniers offre la possibilité d'établir la part d'atomes O liés à des atomes Sn et celle des atomes O liés à d'autres espèces comme dans le cas des groupes $-$OH.

Le tableau 3.1 soulève une stœchiométrie des couches d'oxyde non parfaitement conf-

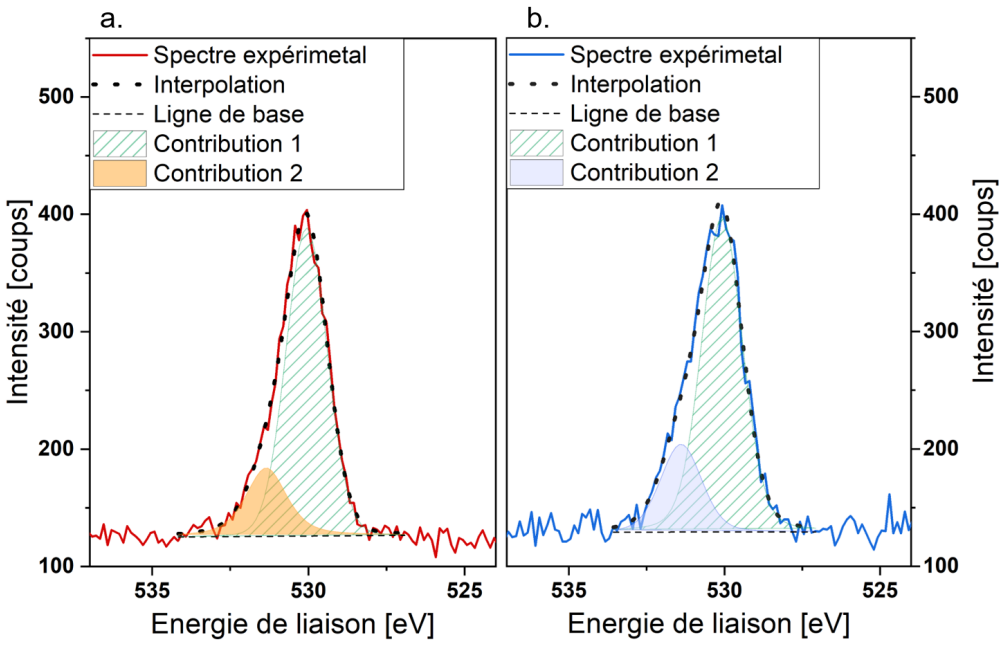

Figure 3.4. – Spectre HAXPES et courbes d'interpolation centrés sur les énergies de liaison de l'orbitale O 1s pour une couche d'oxyde d'étain déposée par ALD (a.) et de SnO_2^{NP} (b.).

orme à du SnO_2 pur. On voit donc en premier lieu que la concentration d'atomes O par rapport aux atomes Sn est supérieure à 2 dans les deux types de films. Toutefois, la déconvolution des pics permet de distinguer les différents environnements chimiques des atomes O et ainsi d'identifier les rapports de concentrations propres aux liaisons $Sn-O$. On remarque alors que le surplus d'éléments O n'est pas entièrement exogène et qu'une certaine partie de ces atomes O supplémentaires proviendrait de lacunes dans l'oxyde d'étain. Ceci entraine donc une sous-stœchiométrie de la phase SnO_x pour les deux types de films, bien que plus légère dans le cas des films déposés par voie liquide que dans ceux déposés par ALD. Cette preuve formelle de la présence de lacunes d'oxygène dans les films analysés ici pourra éventuellement être reliée à la quantité de porteurs de charges libres au cours d'une prochaine partie. Cette sous-stœchiométrie est de plus commune aux couches minces d'oxyde d'étain déposées à basse température comme ont pu le montrer Wu *et al.* et Martínez-puente *et al.* dans leurs travaux [126, 169], et ne remet pas en cause le type « N »des couches en question pour les niveaux de concentration mesurés ici. Au contraire, ce sont bien ces lacunes d'oxygène qui sont rapportées comme agissant comme donneurs d'électrons [107, 131, 173].

De plus, l'incertitude sur ces valeurs de concentration pourrait être sous-estimée puisqu'elle ne tient pas compte de l'incertitude non quantifiable sur l'exactitude des facteurs de sensibilité relatifs utilisés pour cette quantification (voir paragraphe 2.2.4.1 en chapitre 2).

Pour conclure, il s'avère que les films d'oxyde d'étain déposés par ALD sont uniquement composés d'éléments Sn et O (voir figures 3.1 et 3.2). En revanche, ces films possèdent deux environnements chimiques pour les atomes d'O : une première phase principale, de la forme SnO_x, qui est mêlée à une certaine quantité secondaire de composés

Table 3.1. – Rapport de concentration des atomes O et Sn selon le type de liaison des atomes O dans les films de SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}.

échantillon	SnO_2^{NP}	SnO_2^{ALD}
[O]/[Sn]	$2{,}4 \pm 0{,}1$	$2{,}1 \pm 0{,}1$
$[O_{Sn}]/[Sn]$	$1{,}9 \pm 0{,}1$	$1{,}8 \pm 0{,}1$
$[O_{OH}]/[Sn]$	$0{,}5 \pm 0{,}1$	$0{,}3 \pm 0{,}1$

oxygénés (probablement des groupes hydroxyles $-OH$) qui ne contiennent pas d'étain (voir figure 3.4). La phase majoritaire SnO_x des couches déposées par ALD serait telle que $x \approx 1{,}8 \pm 0{,}1$, et dont l'incertitude pourrait éventuellement être sous-estimée.

En comparaison, les films de référence de SnO_2^{NP} sembleraient également composés de deux environnements chimiques dont la phase majoritaire est SnO_x telle que $x \approx 1{,}9 \pm 0{,}1$, ce qui reste particulièrement proche d'une structure pure SnO_2. En revanche, il a pu être vu qu'une certaine quantité de potassium résiduel subsistait dans les couches, tandis que la quantité d'atomes O non-liés à de l'étain (et probablement issus de groupes $-OH$) est plus importante encore que dans les films déposés par ALD (tableau 3.1).

Au vu des incertitudes en jeu et en appui sur les valeurs de la littérature [126, 169], l'appellation SnO_2 sera néanmoins adoptée pour ces couches, qui continueront d'être nommées respectivement SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP} par la suite.

3.1.2. Comparaison des propriétés morphologiques des couches de SnO_2 déposées par ALD et par voie liquide

Ayant maintenant connaissance de la nature chimique du SnO_2^{ALD}, la suite de cette partie 3.1 s'intéresse à la comparaison de certaines de ses propriétés avec celles du SnO_2^{NP} de référence. En premier lieu, la morphologie des couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} est étudiée dans cette sous-partie puisque cette propriété peut éventuellement impacter les autres, notamment les propriétés électriques et optiques.

D'après les caractéristiques propres à la méthode de dépôt par ALD, il est attendu que les couches de SnO_2^{ALD} soient relativement denses, homogènes, non-rugueuses et parfaitement conformes à leur substrat même si ce dernier présente une forte texturisation en surface (voir 2.1.5.1, chapitre 2). A l'inverse, le dépôt par spin-coating des couches de SnO_2^{NP} est connu pour ne pas former de films couvrants sur substrat de forte texturation. De plus, le procédé utilisé ne comprend pas de recuit postérieur à haute température (voir 2.1.3.2, chapitre 2), ce qui laisse supposer la constitution d'un film par accolage de nanoparticules de SnO_2 non-coalescées. Ce type de film pourrait éventuellement présenter une certaine rugosité si les nanoparticules ne se répartissent pas uniformément. Par ailleurs, le vide non comblé entre les nanoparticules est censé diminuer la densité globale de la couche. Une différence est donc intrinsèquement attendue entre les morphologies

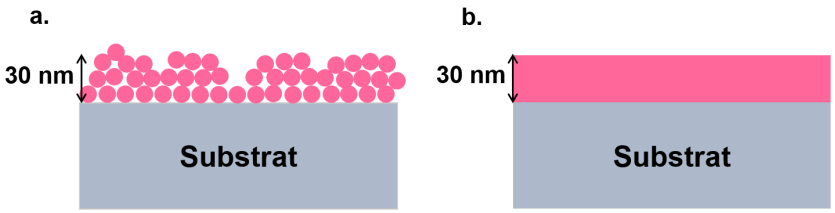

Figure 3.5. – Schéma de la morphologie attendue d'une couche de SnO_2^{NP} (a.) et d'une couche de SnO_2^{ALD} (b.) sur un substrat plan. Les effets de bord ne sont pas représentés ici.

des films de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}, comme schématisé en figure 3.5.

3.1.2.1. Couches de SnO_2 sur substrat texturé

Avant toute analyse comparative de la morphologie des couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}, l'aptitude de la technique ALD pour déposer des couches couvrantes et conformes sur des substrats présentant une texturisation à grand rapport d'aspect est vérifiée. En effet, l'intérêt de la technique ALD pour l'application souhaitée au SnO_2^{ALD} est de pouvoir être intégrée au sein de cellules présentant une certaine texturisation anti-réflective. Notamment, dans le cas de la fabrication de cellules tandem Pvk/c-Si à partir de sous-cellules c-Si standards, l'ESL doit pouvoir se déposer de manière conforme et totalement couvrante sur une surface texturée par des pyramides dont la hauteur est micrométrique.

Des dépôts de couches minces de SnO_2^{ALD} ont donc été réalisés sur substrats de c-Si texturés chimiquement et reproduisant le motif pyramidal standard de la face avant d'une cellule Si (hauteur moyenne des pyramides d'environ 3 µm) pour être analysés au MEB (voir paragraphe 2.2.7.1). Afin de comparer les résultats avec un cas limite, des couches de SnO_2^{NP} ont également été déposées par spin-coating sur substrats c-Si texturés.

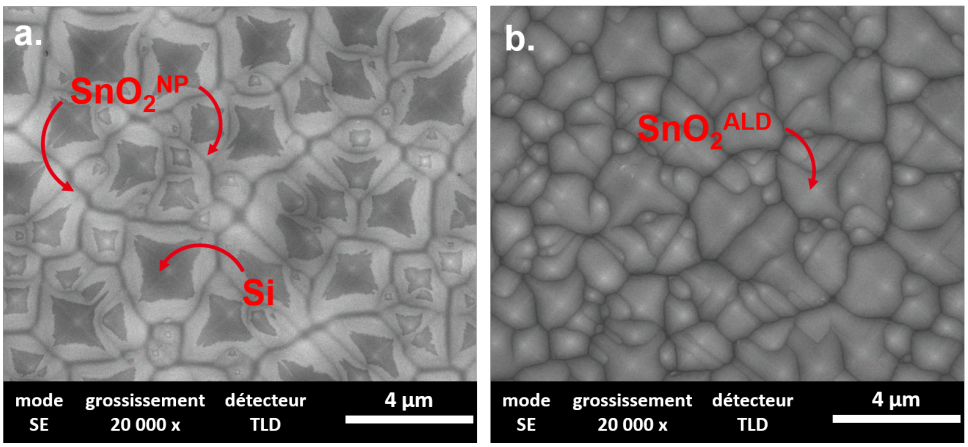

Figure 3.6. – Clichés MEB en vue de dessus d'échantillons de c-Si/SnO_2^{NP} (a.) et c-Si/SnO_2^{ALD} (b.), où le substrat de c-Si présente des pyramides de texturation micrométriques.

Les différents clichés MEB visibles en figure 3.6.a et 3.6.b soulignent l'incapacité pour un dépôt par spin-coating, de produire une couche mince qui soit conforme à la texturation présentée par le c-Si. Au contraire, on voit que la couche de SnO_2^{ALD} épouse complètement la topographie pyramidale du substrat sans présenter d'inhomogénéité d'épaisseur (figure 3.7).

Ces résultats confirment que la technique d'ALD est tout à fait adaptée pour la croissance de couches minces de SnO_2 sur substrats texturés, justifiant ainsi son intérêt pour le développement de cellules tandem Pvk/c-Si.

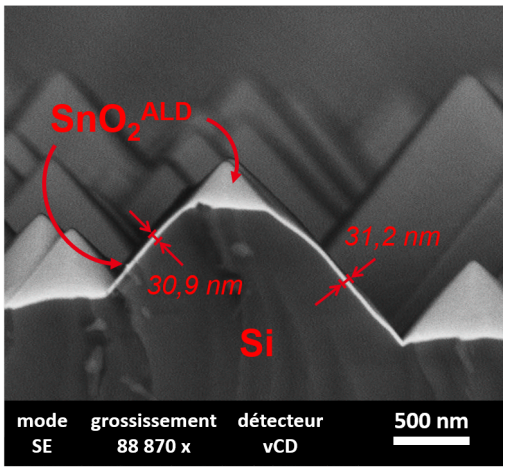

Figure 3.7. – Cliché MEB en vue transversale d'un échantillon de c-Si/SnO_2^{ALD} où le substrat de c-Si présente des pyramides de texturation micrométriques.

3.1.2.2. Couches de SnO_2 sur substrat plan non-texturé

Afin d'étudier les hypothèses sur la morphologie des couches de SnO_2^{NP} et de SnO_2^{ALD} faites plus haut, des observations au MEB ont été réalisées en surface d'empilements verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD} (voir paragraphe 2.2.7.1, chapitre 2). Les clichés MEB visibles en figure 3.8 montrent des surfaces homogènes et sans trou visible dans la couche, ce qui laisse penser que les films formés sont relativement peu rugueux, homogènes (au moins à l'ordre de la centaine de μm^2).

La faible rugosité est confirmée par les clichés en figure 3.9 issus de mesures par AFM en surface d'empilements c-Si/SnO_2^{NP} et c-Si/SnO_2^{ALD} où le substrat de c-Si a été poli chimiquement (voir paragraphe 2.2.7.3.1, chapitre 2). On constate comme attendu que la couche de SnO_2^{NP}, avec $R_q \approx 1{,}2$ nm, est plus rugueuse que celle de SnO_2^{ALD} qui présente une valeur de rugosité équivalente à la résolution de la mesure. Néanmoins, cette rugosité microscopique ne peut rendre compte de l'exacte topographie de surface des couches de SnO_2^{NP} puisque les nanoparticules ont une taille inférieure à la limite de résolution latérale de l'AFM (d'environ 100 nm — voir paragraphe 2.2.7.3.1, chapitre 2).

Puisqu'en dispositif les couches de SnO_2 seront déposées sur des substrats de verre/ITO, des mesures AFM ont également été faites en surface d'empilements verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD}. Les figures 3.10.a et 3.10.b permettent de comparer entre elles les cartographies AFM obtenues sur ces deux types d'empilements. La figure 3.10.c permet de les comparer avec une cartographie obtenue par AFM en surface d'un substrat verre/ITO.

On remarque que les figures 3.10.b et 3.10.c, présentent le même relief et une rugosité similaire. Ceci indique que la couche de SnO_2^{ALD} est totalement conforme à la topographie de l'ITO. En revanche, la figure 3.10.a montre un relief adouci et une rugosité moyenne de $2{,}4 \pm 0{,}3$ nm diminuée de moitié environ par rapport à l'ITO. Ceci révèle que les nanoparticules du SnO_2^{NP} tendent à combler les aspérités présentes en surface de la couche d'ITO.

Ainsi, la grande conformité du dépôt ALD induit une plus grande rugosité en surface

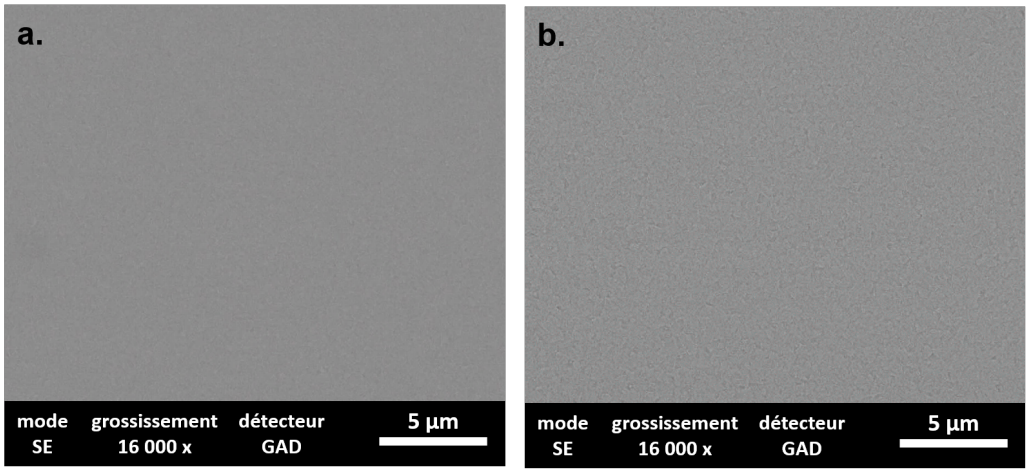

Figure 3.8. – Clichés MEB en vue de dessus d'un échantillon de verre/ITO/SnO_2^{NP} (a.) et de verre/ITO/SnO_2^{ALD} (b.)

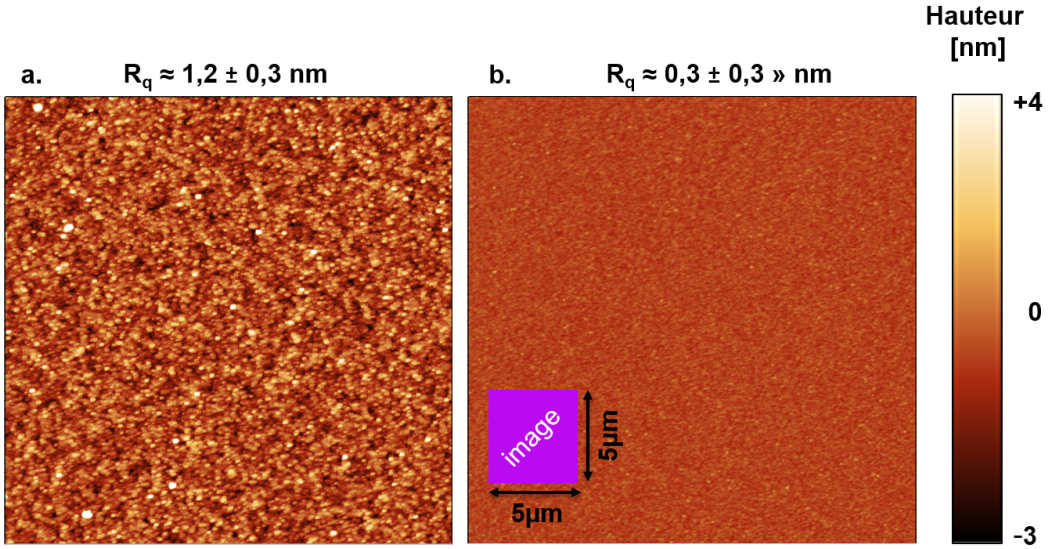

Figure 3.9. – Clichés AFM et rugosité calculée en surface d'une couche de SnO_2^{NP} (a.) et de SnO_2^{ALD} (b.) déposées sur substrat de c-Si polis chimiquement.

des empilements verre/ITO/SnO_2^{ALD} qu'en surface des empilements verre/ITO/SnO_2^{NP}, comme schématisé en figure 3.11. Les différentes rugosités mesurées restent toutefois du même ordre de grandeur. La structure nanoparticulaire du SnO_2^{NP} pourrait en revanche induire une certaine micro ou nano-porosité des couches. Cela pourrait significativement impacter l'indice optique, le transport du courant électrique dans les couches de SnO_2^{NP} ainsi que l'étalement de la solution de Pvk, éléments qui seront caractérisés dans les prochaines sous-parties (3.1.3, 3.1.4 et 3.1.5).

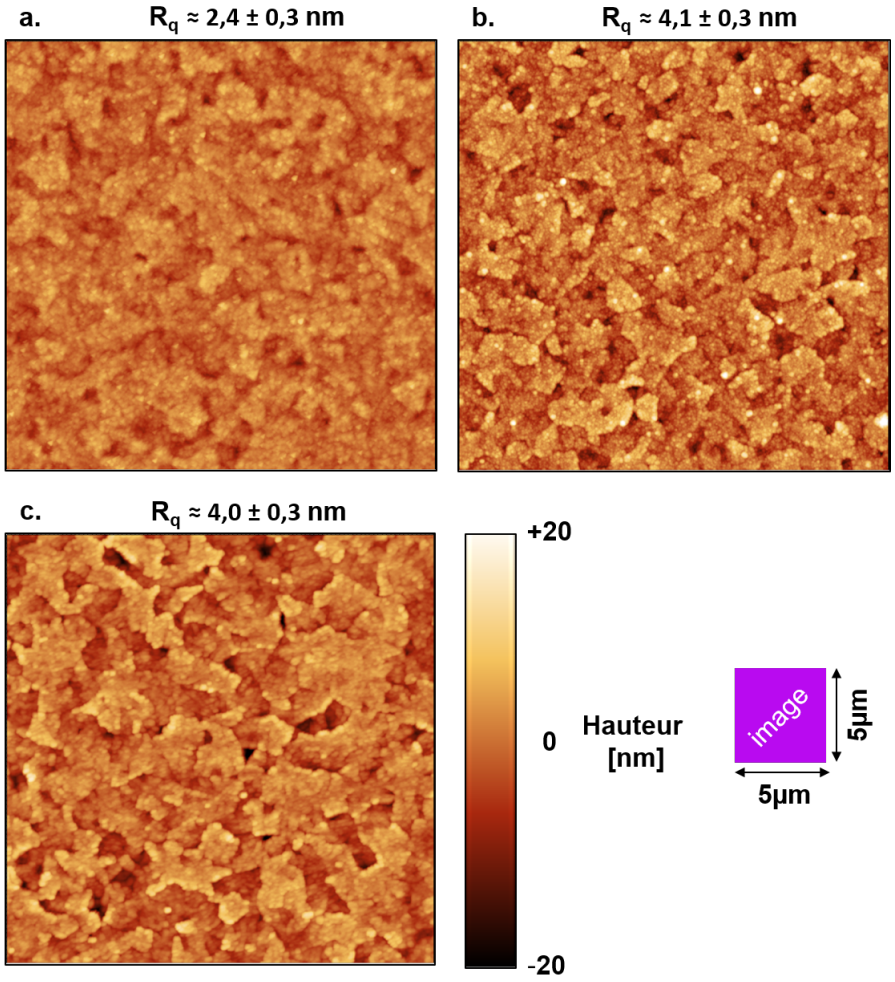

Figure 3.10. – Images AFM révélant la topographie de surface d'empilements verre/ITO/SnO_2^{NP} (a.), verre/ITO/SnO_2^{ALD} (b.) et verre/ITO (c.). Les grandeurs moyennes de rugosité en surface de ces empilements sont également indiquées.

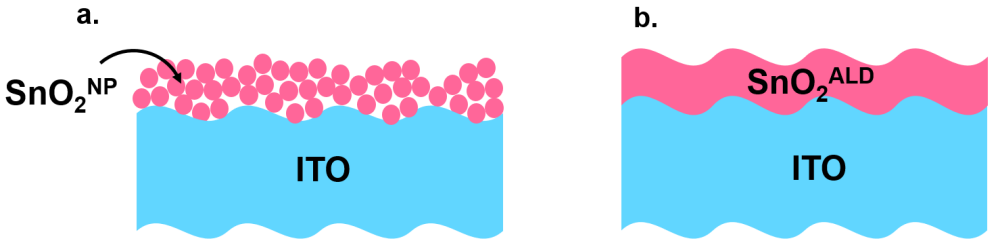

Figure 3.11. – Schéma explicatif du recouvrement des aspérités de l'ITO par la couche de SnO_2^{NP} (a.) ou de SnO_2^{ALD} (b.).

3.1.3. Comparaison des propriétés optiques de couches de SnO_2 déposées par ALD et par voie liquide

La suite de cette partie 3.1 s'intéresse à la comparaison de certaines propriétés optiques du SnO_2^{ALD}, jusque-là inconnues, à celles du SnO_2^{NP}.

3.1.3.1. Évaluation des propriétés de transmission optique des couches de SnO_2^{ALD}

Premièrement, des mesures de transmission optique ont été effectuées afin de s'assurer que le SnO_2^{ALD} puisse transmettre la lumière devant être absorbée par la couche photoactive [1] avec une atténuation minimale. Ces mesures ont été réalisées par spectrophotométrie (se référer au chapitre 2, paragraphe 2.2.1.1) sur des couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} déposées sur substrats de quartz afin d'être certain que l'absorption du substrat n'ait pas d'influence. La dispersion des valeurs de transmission optique en fonction de la longueur d'onde de plusieurs empilements de quartz/SnO_2^{ALD} et quartz/SnO_2^{NP} peuvent être comparées en figure 3.12.

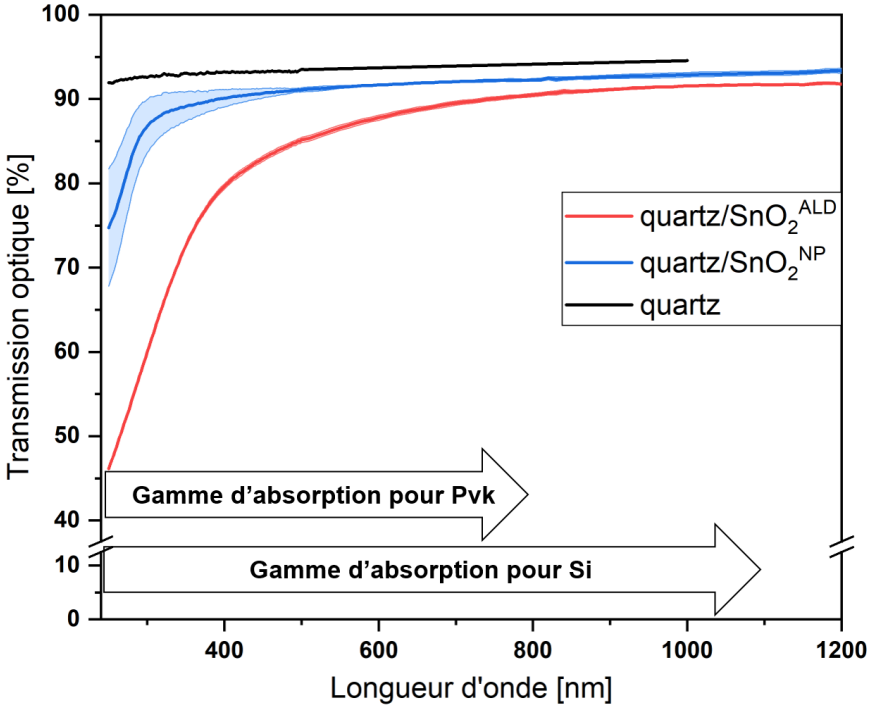

Figure 3.12. – Valeur moyenne et écart-type de la transmission optique de plusieurs empilements de quartz/SnO_2^{ALD} et quartz/SnO_2^{NP}. Le spectre de transmission du substrat de quartz seul est également représenté. L'épaisseur de ce dernier est de 1 mm, celle des couches de SnO_2 est de 30 nm environ.

Tout d'abord, par rapport à l'empilement quartz/SnO_2^{NP}, on remarque que l'empilement quartz/SnO_2^{ALD} atténue plus la transmission de la lumière, notamment aux courtes

1. le Si dans le cas d'une cellule tandem Pvk/c-Si ou la Pvk dans le cas d'une cellule SJ Pvk.

Table 3.2. – Valeurs moyennes de transmission optique effective de divers empilements calculées pour les intervalles de longueurs d'onde [300 ; 800] nm et [750 ; 1100] nm.

	T_{eff} [%] (300 – 800 nm)	T_{eff} [%] (750 – 1 100 nm)
quartz	$93{,}9 \pm 0{,}6$	$94{,}2 \pm 0{,}4$
quartz/SnO_2^{NP}	91 ± 1	92 ± 1
quartz/SnO_2^{ALD}	$83{,}1 \pm 0{,}5$	$91{,}0 \pm 0{,}5$

longueurs d'ondes. Il en résulte une transmission effective de l'empilement quartz/SnO_2^{ALD} de $83{,}1 \pm 0{,}5$ % en moyenne sur l'intervalle [300 ; 800] nm contre 91 ± 1 % en moyenne pour l'empilement quartz/SnO_2^{NP}. Cette différence d'environ 8 % sur la gamme d'absorption propre à la Pvk se réduit à moins de 2 % sur l'intervalle [750 ; 1100] nm, comme le résume le tableau 3.2. Ces valeurs peuvent être comparées à celles issues de mesures de transmission sur les mêmes intervalles de longueurs d'ondes pour des empilements de verre/SnO_2 et verre/ITO/SnO_2 en se référant au tableau D.1 en annexe D. Comme attendu, la comparaison des transmissions suit la même tendance que sur quartz et les différents empilements intégrant du SnO_2^{NP} présentent une meilleure transmission effective aux petites longueurs d'onde que ceux intégrant du SnO_2^{ALD}.

Vis-à-vis de la littérature, la transmission du SnO_2^{ALD} apparaît équivalente à ce qui est visible dans l'étude de Choi *et al.*, réalisée sur une couche de SnO_2^{ALD} déposée dans des conditions similaires (température et couple précurseur-réactif identique) [137].

Les résultats présentés en figure 3.12 et dans le tableau 3.2 soulignent qu'une couche de 30 nm de SnO_2^{ALD} peut comme attendu transmettre une grande proportion de la lumière entre 300 et 1 200 nm. On note toutefois que cette proportion est inférieure à celle transmise par 30 nm de SnO_2^{NP}, en particulier entre 300 et 800 nm, c'est-à-dire sur la gamme d'intérêt pour les cellules SJ Pvk. Ceci pourrait causer un éventuel impact sur la photo-génération de porteurs en dispositif.

3.1.3.2. Comparaison des indices optiques de couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}

Les indices optiques n et k calculés à partir de mesures d'ellipsométrie (voir chapitre 2, paragraphe 2.2.1.2) représentés en fonction de la longueur d'onde en figure 3.13 permettent une analyse plus fine. On remarque premièrement que le SnO_2^{ALD} présente des valeurs de n largement supérieures à celles calculées pour les couches de SnO_2^{NP}. Les valeurs de n obtenues pour le SnO_2^{ALD} correspondent toutefois à ce qui peut être lu dans la littérature. Ainsi, Elam *et al.* et Heo *et al.* annoncent respectivement trouver un indice de réfraction $n \approx 1{,}96$ et $n \approx 1{,}81$ à $\lambda = 590$ nm pour leur couche de SnO_2 déposée par ALD à 150 °C [135, 174]. Dans le cas des couches étudiées ici, on a $n_{SnO_2^{ALD}} \approx 1{,}93 \pm 0{,}02$ en moyenne à $\lambda = 590$ nm. En outre, ces valeurs plus élevées de n pour le SnO_2^{ALD} expliquent la transmission optique effective plus faible de ces couches par rapport à celles de SnO_2^{NP}.

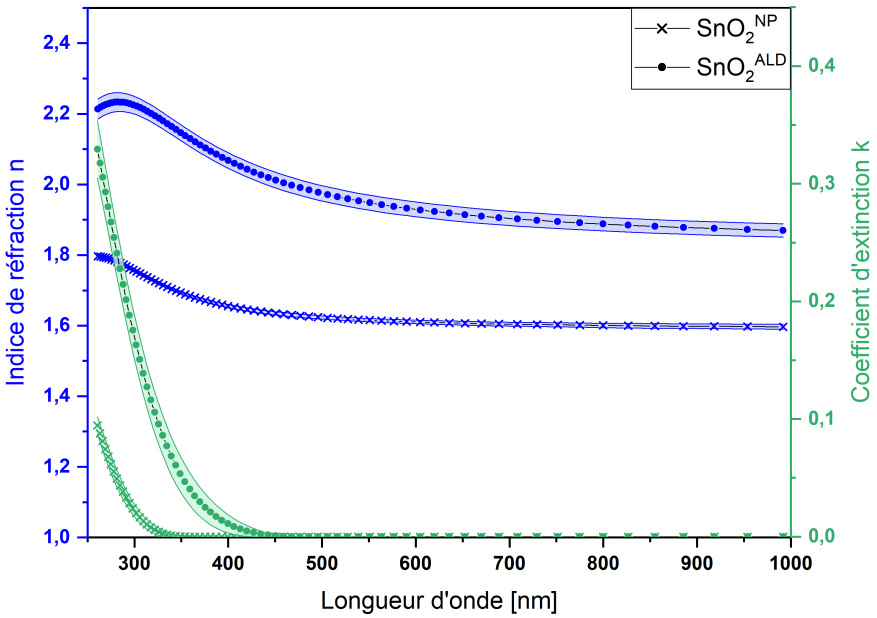

Figure 3.13. – Dispersion moyenne des indices optiques n et k calculés à partir de mesures d'ellipsométrie sur des empilements de c-Si/SnO_2^{ALD} et de c-Si/SnO_2^{NP}.

Les changements d'indice optique régissant la trajectoire de la lumière durant la traversée de différentes couches de matériaux, il est intéressant d'analyser l'indice du SnO_2 relativement aux indices optiques des couches de Pvk et d'ITO en contact avec l'ESL dans les cellules à base de Pvk. L'indice de réfraction à $\lambda = 590$ nm de la Pvk est mesuré comme étant $n_{Pvk} \approx 2.6$ et celui de l'ITO, non mesuré ici, est tel que $1.8 \leq n_{ITO} \leq 2{,}3$ [175]. Or, tandis que la valeur moyenne de n du SnO_2^{NP} est SnO_2^{ALD} calculée pour $\lambda = 590$ nm est $n_{SnO_2^{NP}} \approx 1{,}61 \pm 0{,}01$, on a vu que celle du SnO_2^{ALD} était de $n_{SnO_2^{ALD}} \approx 1{,}93 \pm 0{,}02$. Ainsi, en comparaison au SnO_2^{NP}, le SnO_2^{ALD} pourrait permettre d'abaisser le saut d'indice aux interfaces SnO_2/Pvk et ITO/SnO_2. Ceci se traduirait par une moindre dispersion des rayons lumineux dans les cellules photovoltaïques et produirait potentiellement un effet bénéfique sur leur rendement.

La faible valeur de n pour le SnO_2^{NP} souligne la plus faible densité de matière dans ces couches par rapport à celles de SnO_2^{ALD}. En effet, comme décrit au paragraphe section 2.2.1.2 du chapitre 2, le modèle proposant la meilleure convergence de l'interpolation pour les acquisitions sur SnO_2^{NP} implique d'inclure une certaine proportion de vide dans la couche. En moyenne, cette proportion fut calculée comme étant de $24{,}9 \pm 2{,}5\%$ répartie de manière homogène dans la couche, selon ce modèle. Sachant que le film de SnO_2^{NP} ne subit pas de recuit qui permettrait la coalescence des nanoparticules qui la composent, ce résultat révèle une nature probablement *micro* ou *nano*-poreuse des couches de SnO_2^{NP}, comme supposé précédemment (voir figure 3.5).

La figure 3.13 montre comme attendu que la valeur du coefficient d'extinction k est nulle pour les deux types de SnO_2 sur tout le spectre infrarouge et la majeure partie du spectre visible. Or, k est directement lié au coefficient d'absorption du matériau α,

exprimé en nm^{-1}, par la relation [176] :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \tag{3.1}$$

Cette grandeur étant caractéristique de la capacité d'un matériau à absorber une onde électromagnétique qui le traverse, la figure 3.13 nous montre que l'absorption de la lumière est nulle ou négligeable sur l'intervalle [450 ; 1250] nm par les deux types de SnO_2, en accord avec les mesures de transmission optique. Les valeurs de k s'élèvent toutefois pour des longueurs d'ondes inférieures à $\lambda \approx 450$ nm pour le SnO_2^{ALD} et $\lambda \approx 380$ nm pour le SnO_2^{NP}. Cette différence est en accord avec la baisse plus marquée de la transmission pour le SnO_2^{ALD} aux faibles longueurs d'onde, visible sur la figure 3.12.

3.1.3.3. Evaluation du gap optique du SnO_2^{ALD}

Le coefficient d'extinction k, lié au coefficient d'absorption α d'après l'équation 3.1, peut nous renseigner sur le gap optique du matériau considéré. Partant de l'hypothèse que les couches de SnO_2 présentent un gap direct, tel que communément rapporté dans la littérature [137, 177–179], la représentation spectrale d'α selon la méthode dite de Tauc [155, 156] permet une évaluation graphique du gap optique (voir détail chapitre 2, section 2.2.1.3). La figure 3.14 présente ainsi, selon la méthode de Tauc, le carré du produit coefficient d'absorption et de l'énergie des photons pour le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP} calculé à partir des valeurs de k. De ce graphique, on lit : $E_g^{ALD} \approx 4{,}20 \pm 0{,}01$ eV et $E_g^{NP} \approx 4{,}40 \pm 0{,}01$ eV. Ces valeurs sont proches de la limite haute de celles rapportées par la littérature, qui vont d'environ 3,5 eV à 4,4 eV [108, 137, 138, 141, 179], et mettent en avant une différence d'environ 200 meV entre le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP}.

On remarque également une différence importante entre les valeurs $(\alpha h\nu)^2$ et donc celles du coefficient d'absorption α du SnO_2^{ALD} par rapport à celles du SnO_2^{NP} de référence. En particulier, les valeurs du coefficient α pour des énergies proches mais inférieures à l'énergie de gap $E_g \approx 4{,}20 \pm 0{,}01$ eV estimée pour le SnO_2^{ALD} sont particulièrement plus élevées que pour le SnO_2^{NP}. Cela pourrait dénoter d'une bien plus forte absorption parasite via des niveaux de défaut intra-gap, associés à une *queue d'absorption* d'Urbach. De plus,au-delà même de la comparaison avec le cas du SnO_2^{NP}, les valeurs de α dans cette queue d'absorption sont telles que $\alpha > 10^4$ cm^{-1} pour $h\nu > 3{,}33$ eV environ. Or, l'estimation du gap optique par la méthode de Tauc pour un gap direct à partir des données des mesures par ellipsométrie donnait $E_g \approx 4{,}20$ en-dessous duquel l'absorption est censée être très faible. Cela peut éventuellement poser question sur la validité de l'hypothèse d'un gap direct pour le SnO_2^{ALD} ou sur les modèles d'ellipsométrie employés pour l'estimation du gap optique.

Or, l'évaluation du gap optique d'un matériau peut également se faire d'après des mesures directes du coefficient d'absorption, ce qui pourrait permettre une comparaison avec les valeurs obtenues par ellipsométrie et confirmer ou infirmer les modèles utilisés pour l'obtention des valeurs du coefficient d'extinction k et donc de α. La mesure du coefficient d'absorption d'une couche de matériau en fonction de la longueur d'onde est réalisée par spectrophotométrie, par la mesure de la transmission et de la réflexion. Ainsi, en plus des mesures de transmission dont il a été question précédemment (voir sous-partie 3.1.3.1), des mesures de réflexion par spectrophotométrie furent réalisées sur

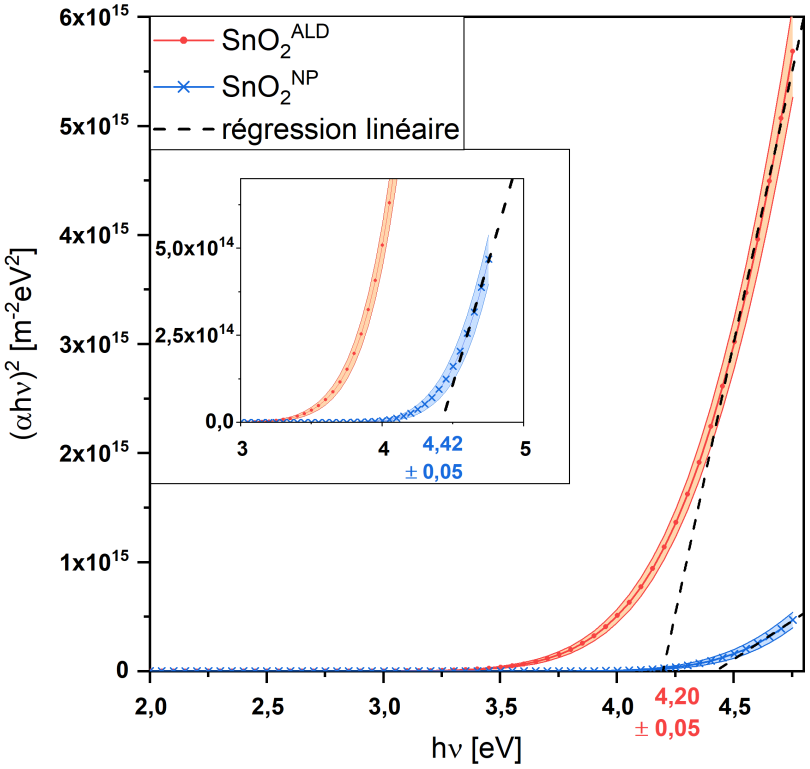

Figure 3.14. – Valeurs moyennes et zones d'erreur du coefficient d'absorption du SnO_2^{ALD} et du SnO_2^{NP} issues de mesures ellipsométriques représentées par la méthode de Tauc pour un semiconducteur à gap direct.

des empilements quartz/SnO_2^{ALD} et quartz/SnO_2^{NP}.

Le coefficient d'absorption, à une certaine longueur d'onde, d'une couche d'épaisseur d est reliée aux grandeurs de transmission T et de réflexion R selon :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \tag{3.2}$$

On peut alors tracer les valeurs α selon la représentation de Tauc telle qu'en figure 3.15. Graphiquement, on lit : $E_g^{NP} \approx 4{,}3 \pm 0{,}1$ eV et $E_g^{NP} \approx 4{,}6 \pm 0{,}2$ eV. Bien que légèrement supérieurs, ces résultats sont similaires aux valeurs extraites des mesures d'ellipsométrie, notamment en considérant leur incertitude relativement élevée. Cela permet de valider les modèles d'ellipsométrie avec lesquels ont été obtenues les valeurs des coefficients d'extinction et d'absorption.

En revanche, le doute sur la validité de l'hypothèse d'un gap direct dans le cas du SnO_2^{ALD} n'est pas levé à ce stade. En accord avec d'autres travaux présentés dans la littérature, différentes méthodes d'extraction du gap optiques ont donc été envisagées pour les couches de SnO_2^{ALD}. Celles-ci sont représentées en figure 3.16 à partir des données de mesures d'ellipsométrie.

Premièrement, la méthode de Tauc pour un gap indirect a pu être étudiée en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$, comme cela a pu être déjà réalisé dans certain cas pour des couches minces

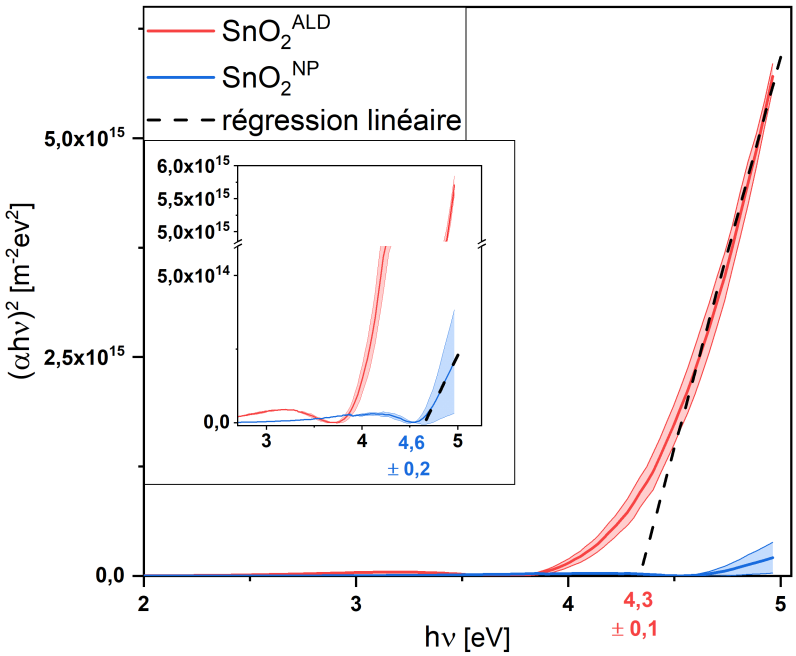

Figure 3.15. – Valeurs moyennes et aires d'incertitude du coefficient d'absorption du SnO_2^{ALD} et du SnO_2^{NP} calculées à partir des mesures de transmission et réflexion optiques et graphiquement représentés selon la méthode de Tauc.

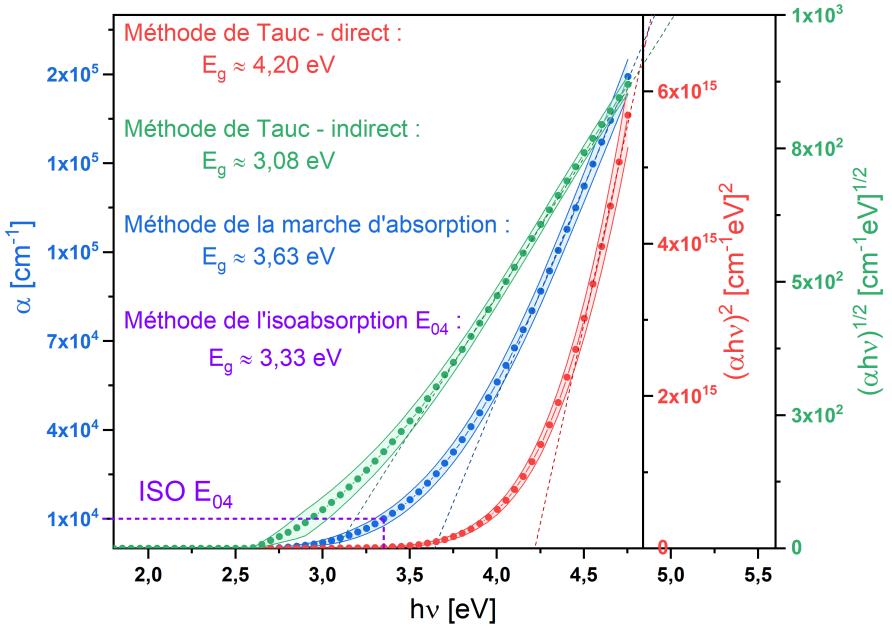

Figure 3.16. – Valeurs moyennes et zones d'incertitudes du coefficient d'absorption tels qu'extrait des esures d'ellipsométrie sur couches de SnO_2^{ALD} ou représenté selon la méthode de Tauc pour un matériau de gap direct ou encore selon la méthode de Tauc pour un matériau de gap indirect. Les différentes estimations du gap obtenues sont indiquées selon le code couleur propre à chaque méthode.

de SnO_2 [136, 180]. On peut voir en figure 3.16 que comme pour le cas d'un gap gap direct, une zone linéaire peut être identifiée. La régression linéaire sur cet intervalle donne un gap optique de seulement 3,08 eV, relativement faible par rapport aux valeurs communément admises pur le SnO_2 [108, 137, 138, 141, 179] mais dans l'intervalle de valeurs trouvé par Mullings *et al.* en utilisant cette même méthode [136]. En se basant sur la méthode employée par Park et Choi mais aussi Spence *et al.* [138,180], qui consiste à réaliser la régression linéaire directement sur le spectre du coefficient d'absorption α pour estimer le gap optique, on obtient une valeur de $E_g \approx 3{,}63$ eV. Enfin, tel que rapporté par Viezbicke *et al.*, la technique de l'isoabsorption E_{04}, qui consiste à prendre comme estimation du gap, la valeur d'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption α est égal à $\alpha = 10^4$ cm^{-1} est une méthode d'estimation employée pour des couches de matériaux amorphe [156]. Appliquée au cas du SnO_2^{ALD} on trouve une valeur de $E_g \approx 3{,}33$ eV. Ces différentes méthodes ne convergent donc pas vers une valeur identique mais donnent lieu à un intervalle d'estimations tel que $E_g \in [3{,}08\,;\,4{,}20]$ eV.

Il peut néanmoins être affirmé que le gap optique du SnO_2^{ALD}, compris dans l'intervalle [3,08 ; 4,20], est plus étroit que le gap optique du SnO_2^{NP}. Les estimations de valeur pour le SnO_2^{ALD} restent cohérentes avec la littérature et lui permet d'être transparent sur la gamme de longueurs d'ondes souhaitée ([300 ;1 100] nm). En revanche, la valeur du gap optique de SnO_2^{NP} semble, elle, particulièrement élevée vis-à-vis de l'intervalle de valeurs communément admis pour le gap optique du SnO_2 (voir sous-partie 1.3.2.1, chapitre 1). Selon Bang *et al.* un large gap optique pourrait être dû à une plus forte concentration de lacunes d'oxygène dans le film et donc d'électrons libres [181]. Cela est en accord avec divers auteurs pour lesquels un élargissement du gap pourrait être causé par un effet de Burstein-Möss [137,173]. En effet, cet effet implique un élargissement du gap mesuré en fonction de la concentration de porteurs libre selon :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{BM} = E_{g0} + K\,(n_{e,h})^{\frac{2}{3}} \tag{3.3}$$

où $n_{e,h}$ est la concentration de porteurs considérés et K est un facteur de proportionnalité fonction de leur masse effective [181]. En outre, Mullings *et al.* avancent qu'un confinement quantique des électrons dans des grains cristallins nanoscopiques pourrait causer un élargissement du gap [136]. Un tel raisonnement est cohérent avec l'idée que les films de SnO_2^{NP} sont composés de nanoparticules cristallines.

3.1.4. Comparaison des propriétés électriques des couches de SnO_2

Une ESL doit assurer un transport des électrons en minimisant les pertes résistives, lesquelles ce traduiraient par une augmentation de la résistance série des cellules photovoltaïques. À ce titre, il est nécessaire de connaître la résistivité électrique du SnO_2^{ALD}. Cette partie informe donc premièrement sur les résultats de mesures de résistivité de couches de SnO_2^{ALD} et les compare à ceux de couches de SnO_2^{NP}. Dans un second temps, la conductivité du SnO_2^{ALD} est analysée au regard des valeurs de mobilité et de concentration de porteurs de charge majoritaires issues de mesures par effet Hall.

3.1.4.1. Comparaison de la résistivité électrique de couches minces de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}

La résistivité du SnO_2^{ALD} a pu être comparée à celle SnO_2^{NP} grâce à des mesures de résistance de feuille et par effet Hall [2](se référer aux divers protocoles paragraphe 2.2.2.1 et 2.2.2.2, chapitre 2). Les résultats de ces caractérisations sont visibles en figure 3.17.

On remarque immédiatement que la résistivité que présentent en moyenne les couches de SnO_2^{NP} est environ 40 000 fois supérieure à celle des couches de SnO_2^{ALD}. On note en outre que la résistivité du SnO_2^{ALD} est aussi relativement faible par rapport à celle de couches de SnO_2 issues d'autres travaux [137, 174, 181]. Par simple comparaison au SnO_2^{NP}, qui est employé de manière standard dans les cellules SJ Pvk, l'écart de plus de 4 ordres de grandeurs permet d'affirmer que la conductivité du SnO_2^{ALD} n'est pas limitante pour une application comme ESL dans ces dispositifs.

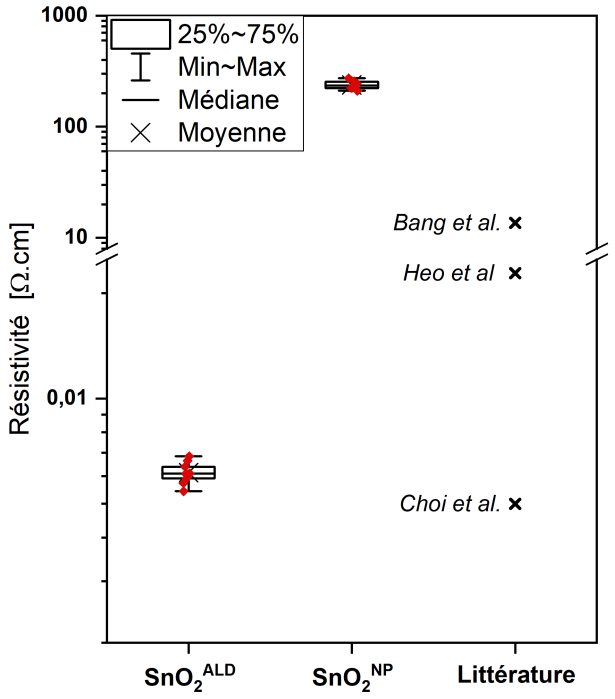

Figure 3.17. – Dispersion des valeurs de résistivité mesurées sur des couches de 30 nm de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} déposées sur substrats de verre. Des valeurs pour d'autres couches de SnO_2 déposées par ALD à 150 °C issues d'exemples de la littérature sont également représentées [135, 137, 174, 181].

2. Uniquement pour le SnO_2^{ALD}. Les couches de SnO_2^{NP} se sont révélées trop résistives pour pouvoir être caractérisées par effet Hall.

3.1.4.2. Caractérisation de la conduction, de la mobilité et de la concentration des porteurs de charges majoritaires dans les couches de SnO_2^{ALD}

Afin d'identifier les origines de la forte conductivité du SnO_2^{ALD} par rapport au SnO_2^{NP} la mobilité et la concentration de porteurs majoritaires dans ces couches ont été caractérisées par des mesures par effet Hall (voir chapitre 2 paragraphe 2.2.2.2). Les films de SnO_2^{NP} s'avérant trop résistifs pour pouvoir être caractérisés par effet Hall, leurs propriétés de concentration de porteurs et de mobilité n'ont donc pas pu être directement mesurées. La figure 3.18 présente les résultats de ces caractérisations menées sur des couches de SnO_2^{ALD} de 30 nm d'épaisseur déposées sur verre.

On observe en figure 3.18.a que le SnO_2^{ALD} a une mobilité d'environ 6,7±0,6 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, ce qui est plutôt faible par rapport à ce qu'il peut être lu dans la littérature [135, 137, 174, 181]. A l'opposé, la figure 3.18.b) montre que la concentration moyenne d'électrons libres dans les couches de SnO_2^{ALD}, d'environ $1{,}5 \times 10^{20} \pm 0{,}2$ cm^{-3}, est relativement élevée par rapport aux valeurs de la littérature [137, 174, 181].

Pour rappel, la conductivité électrique σ, exprimée en S cm^{-1}, est liée aux concentrations de porteurs de charges n et p et à leur mobilité $\mu_{e,h}$ tel que :

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_h \tag{3.4}$$

Le SnO_2 étant un matériau de type n, c'est-à-dire naturellement dopé par des donneurs

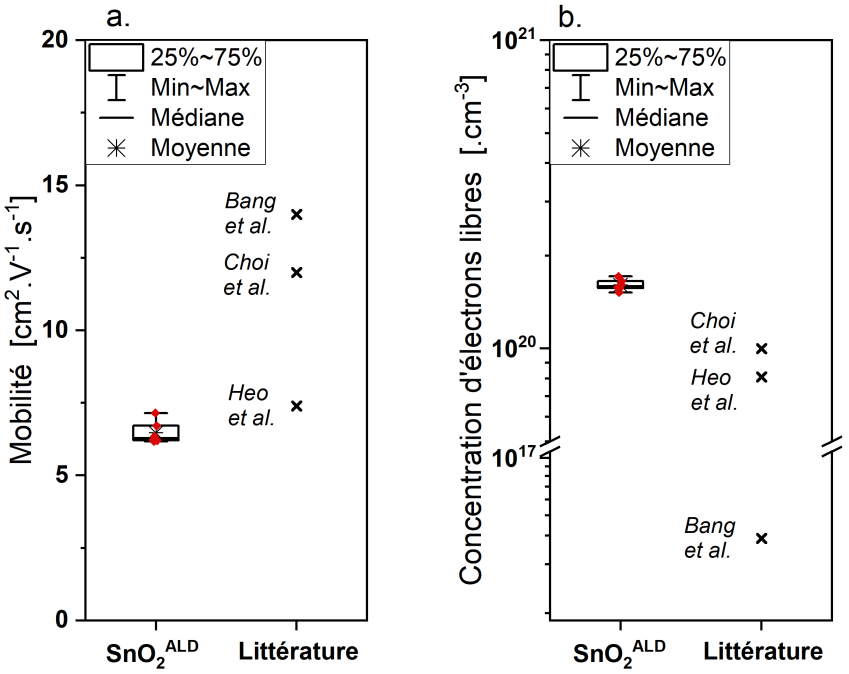

Figure 3.18. – Valeurs de mobilité électronique (a.), et de la concentration d'électrons dans la bande de conduction (b.) mesurées par effet Hall sur des couches de SnO_2^{ALD} de 30 nm d'épaisseur déposées sur verre. Des valeurs pour d'autres couches de SnO_2 déposées par ALD à 150 °C issues d'exemples de la littérature sont également représentées [135, 137, 174, 181].

d'électrons (voir chapitre 1 paragraphe 1.3.2), la concentration des trous p, porteurs minoritaires, est négligeable devant la concentration des électrons n. Les mesures par effet Hall ont d'ailleurs pu confirmer cette assertion en affichant des valeurs strictement négatives pour le coefficient de Hall. L'équation 3.4 devient donc :

$$\sigma \approx en\mu_e \tag{3.5}$$

L'équation 3.5 et les figures 3.18a. et b. révèlent donc que la conductivité élevée du SnO_2^{ALD} est due à la grande concentration d'électrons dans la bande de conduction plutôt qu'à leur mobilité. Sachant que la concentration d'électrons libres est liée à la concentration de lacunes d'oxygène dans les films de SnO_2 (voir section 1.3.2), la figure 3.18.c souligne la présence abondante de ces dernières dans les films de SnO_2^{ALD} et confirme les observations faites en section 3.1.1.

La mobilité électronique μ_e, exprimée en $cm^2V^{-1}s^{-1}$, dans un semi-conducteur est décrite par la relation :

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \tag{3.6}$$

où τ_e est défini comme le temps de relaxation moyen de l'électron et m_e^* sa masse effective. Celui-ci est composé de divers termes selon les modes de collisions auxquels sont soumis les électrons, les trois principaux étant : les collisions avec les vibrations du réseau cristallin (c'est-à-dire les phonons), les collisions avec les impuretés ionisées et celles aux éventuels joints de grains [174]. Les phonons étant liés à la température du matériau, la faible mobilité électronique observée serait donc *a priori* induite par d'éventuelles impuretés ionisées ou la nature relativement amorphe des couches de SnO_2^{ALD} (voir figure D.1 en annexe D).

On peut s'interroger sur l'impact de telles valeurs de mobilité et de concentration de porteurs sur le fonctionnement des cellules Pvk. En effet, une forte concentration de porteurs de charges peut augmenter les chances de recombinaisons non-radiatives à l'interface avec la Pvk [93], tandis qu'une faible mobilité est un facteur limitant la capacité à extraire efficacement les électrons de la Pvk vers le contact, pouvant mener à un comportement hystérétique [93, 182]. Cependant, par rapport au SnO_2^{NP} qui n'a même pas pu être caractérisé par effet Hall, ces résultats ne préviennent pas à eux seuls d'une impossibilité d'utiliser des couches minces de SnO_2^{ALD} en tant qu'ESL.

3.1.5. Examen de l'énergie de surface des couches de SnO_2 déposées par voie liquide et par ALD

Dans un but d'intégration en cellules Pvk, les couches de SnO_2 doivent permettre la formation d'un film de Pvk cristallin dense et homogène. Bien que d'autres modes de dépôt de film de Pvk soient à l'étude pour les raisons décrites dans l'introduction de ce document, la formation maîtrisée au laboratoire de films de Pvk se fait par spin-coating (voir section 2.1.3). Afin de pouvoir évaluer par la suite les couches de SnO_2^{ALD} en tant qu'ESL en dispositif, il faut que la solution de précurseurs de Pvk puisse s'étaler complètement sur la surface du SnO_2 et ainsi permettre la croissance du film de Pvk attendu. Or, comme expliqué en chapitre 2 partie 2.2.3, la capacité d'une surface solide

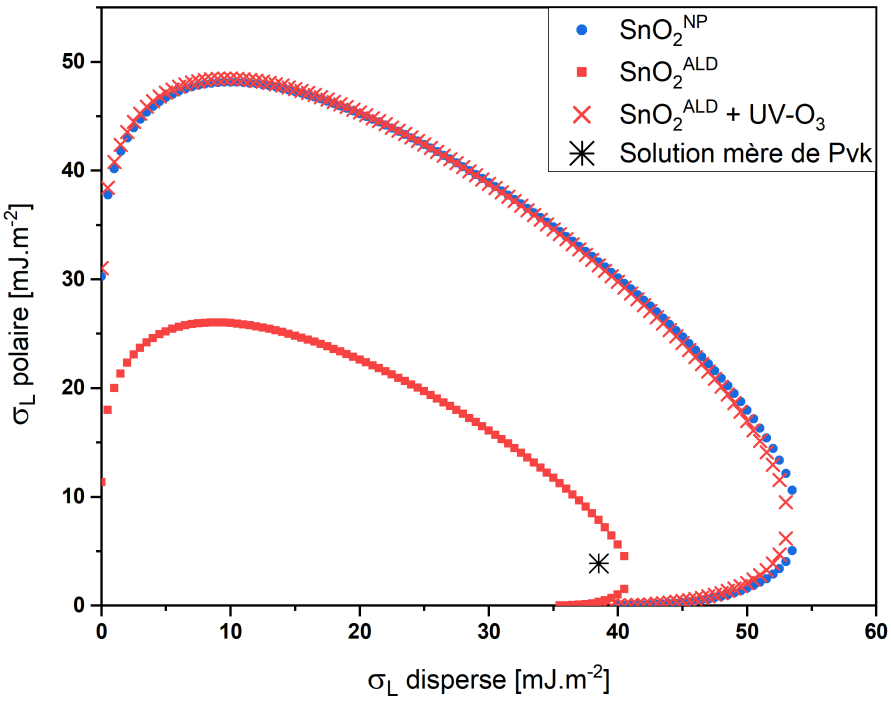

Figure 3.19. – Enveloppes d'étalement calculées pour un angle de goutte de liquide de 0° sur les surfaces d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}, verre/ITO/SnO_2^{ALD}, et verre/ITO/SnO_2^{ALD} après 30 minutes de traitement UV-O_3

à ce qu'une goutte d'un certain liquide se dépose sur elle en s'étalant totalement dépend de la tension de surface σ_L du liquide par rapport à l'énergie de surface σ_S qui dépend elle-même de la chimie et de la rugosité de cette surface.

La figure 3.19 montre les enveloppes d'étalements calculées à partir de mesures d'angles de gouttes en surface d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/SnO_2^{NP} selon la procédure décrite en chapitre 2, partie 2.2.3. Ces enveloppes soulignent une ample différence d'énergie de surface entre le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP}. Ce résultat est particulièrement surprenant puisque les caractérisations chimiques par HAXPES n'ont pas révélé de différence de chimie significative entre le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP}. De plus, la différence de rugosité mesurée par AFM sur ces couches déposées sur substrats de verre/ITO semble a priori trop minime pour expliquer une telle variation d'énergie de surface. En revanche, l'hypothèse d'un caractère nano ou micro-poreux de la couche de SnO_2^{NP} soutenue par la faible densité révélée par ellipsométrie, pourrait justifier un étalement accru des liquides en surface de ce matériau gonflant ainsi l'enveloppe visible en figure 3.19. Ceci pourrait avoir un impact éventuel sur la formation de films de Pvk au-dessus de ces empilements. Cette question sera traitée dans la deuxième partie de ce premier chapitre (3.2).

On remarque en figure 3.19 que la plus faible énergie de surface du SnO_2^{ALD} reste cependant légèrement supérieure à la tension de surface d'une goutte de solution mère de Pvk. Un étalement complet de celle-ci est donc théoriquement attendu. Pourtant, il n'y a qu'un étalement partiel de la solution de Pvk en surface d'un empilement de verre/ITO/SnO_2^{ALD}. Le déploiement de la couche de Pvk par spin-coating s'en trouve

entravé et le film de Pvk formé est imparfait.

Il est connu qu'un traitement par UV-O_3, en éliminant des adsorbats organiques, permet d'augmenter l'énergie de surface et donc la capacité d'une telle surface à ce qu'un liquide puisse s'étaler dessus [183,184]. L'enveloppe d'étalement calculée en surface d'un empilement verre/ITO/SnO_2^{ALD} ayant subi un traitement UV-O_3 en figure 3.19, démontre que 30 minutes d'exposition à l'UV-O_3 augmente fortement l'énergie de surface du SnO_2^{ALD}. Un tel traitement permet ainsi l'étalement de la solution de précurseurs de Pvk sur en surface d'empilements verre/ITO/SnO_2^{ALD}.

3.2. Analyse de l'influence de la nature du SnO_2 sur la formation de films de pérovskite

La première partie de ce chapitre a permis de s'assurer que les couches de SnO_2^{ALD} présentent des propriétés chimiques, optiques et électriques ainsi qu'une morphologie a priori non limitantes pour une exploitation comme ESL. En outre on a pu démontrer qu'une solution de précurseurs de Pvk pouvait s'étaler sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD} après traitement UV-O_3. L'objectif de cette partie est de déterminer si un film de Pvk peut se former de manière homogène au-dessus du SnO_2^{ALD}. Pour cela, les propriétés de films issus d'un dépôt par spin-coating d'une solution de précurseurs de Pvk sur verre/ITO/SnO_2^{ALD} sont analysés et comparés à des films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{NP}. Plus particulièrement, les propriétés d'absorption optique, la morphologie et la structure cristalline de ces films seront successivement examinées.

3.2.1. Évaluation des qualités optiques de la pérovskite sur SnO_2 déposé par ALD

En premier lieu, l'absorption optique des films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP} a été étudiée. La figure 3.20 représente ainsi les spectres d'absorption moyennée d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk, déterminés selon l'équation 3.2. On observe que les spectres se superposent quasiment à l'identique. Ils présentent tout deux une marche d'absorption entre 770 et 780 nm ainsi qu'une légère

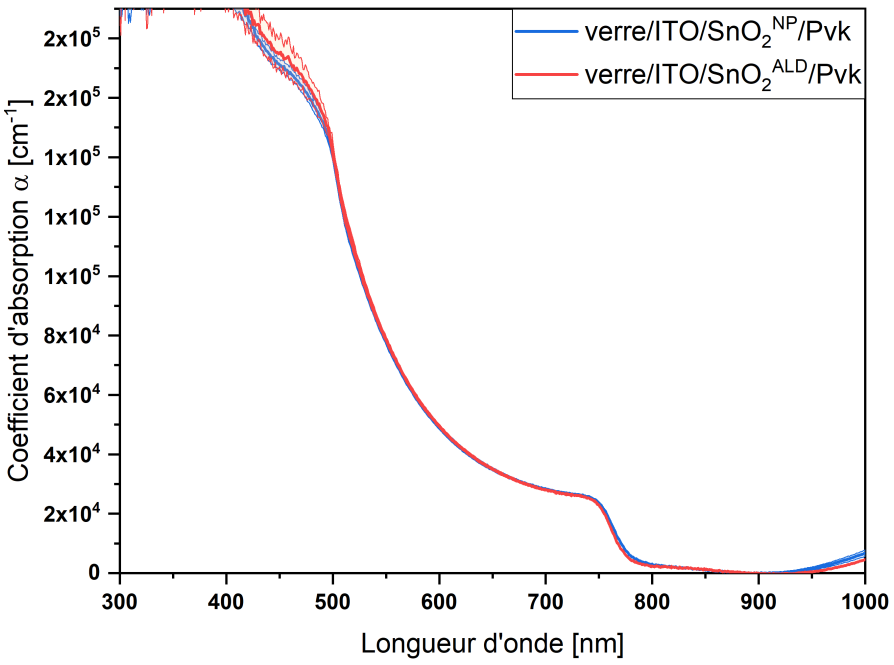

Figure 3.20. – Valeurs moyennes et écart-type du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk.

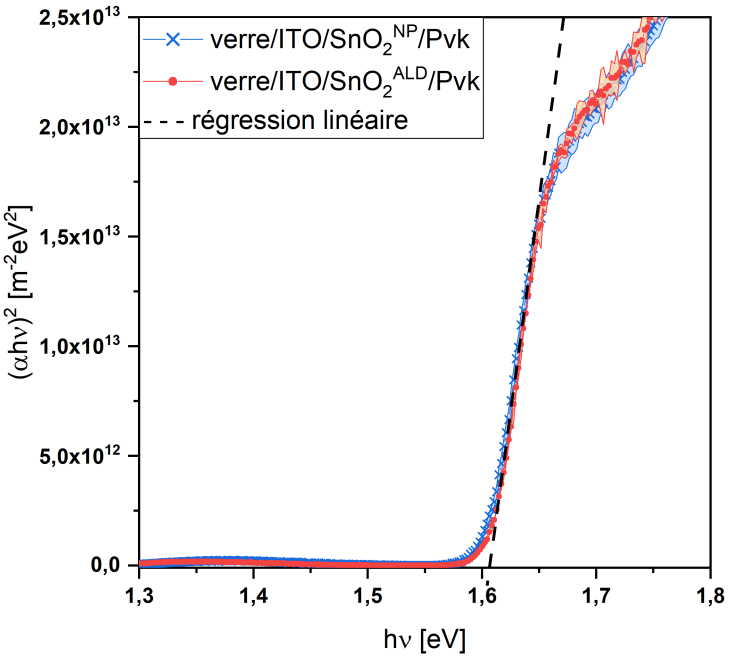

Figure 3.21. – Spectres d'absorption (selon la représentation de Tauc) d'empilements verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk.

queue d'absorption relative à l'énergie d'Urbach et liée à la présence de défauts intra-gap [185]. L'énergie d'Urbach n'étant pas différente pour les empilements avec SnO_2^{ALD} de ceux avec SnO_2^{NP}, cela indiquerait, dans la limite de la sensibilité de la mesure, que le SnO_2^{ALD} n'induit pas plus ni moins d'états d'énergie pièges intra-gap dans le volume des films de Pvk que le SnO_2^{NP} [156, 185].

A partir de ces spectres de coefficient d'absorption, les représentations de Tauc ont pu être tracées grâce à l'équation 2.2 et comparées (voir paragraphe 2.2.1.3, chapitre 2) en figure 3.21. Comme attendu d'après l'examen des spectres en figure 3.20, on voit que pour les deux types de SnO_2 les films de Pvk présentent un gap optique similaire d'énergie environ égal à $E_g \approx 1{,}61 \pm 0{,}05$ eV (770 nm). De plus, sachant qu'une différence nette de la chimie du film Pvk engendre une différence de gap optique, la comparaison de ces derniers en figure 3.21 permet de s'assurer que les rapports entre les concentrations des différentes espèces constitutives de la Pvk (Cs, FA, Pb, I et Br) sont globalement identiques pour les deux types de films.

3.2.2. Comparaison des propriétés morphologiques de films de pérovskite formés sur du SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide

La morphologie (densité, taille des grains, homogénéité) des films de Pvk peut être également sujette à différer selon le substrat de croissance [65, 118, 165, 166, 186]. Des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/ Pvk ont donc été imagés au MEB pour comparer leur morphologie de surface. Des clichés à divers grossissements,

réalisés à l'aide d'un détecteur également sensible à la composition chimique (voir paragraphe 2.2.7.1, chapitre 2), peuvent être observés en figure 3.22. Ces derniers révèlent que plusieurs phases de matière coexistent dans les films de Pvk. On peut ainsi identifier les éléments constitutifs suivants :

- grains de Pvk,
- tâches noires,
- grains clairs

La présence de différents éléments au sein de films de Pvk est un résultat qui peut se retrouver dans certains travaux visibles dans la littérature [65, 171, 186].

Tout d'abord, les grains de Pvk, aux arêtes bien visibles sur les images 3.22.c et 3.22.d, sont présents dans les deux cas. Leur taille est majoritairement comprise entre 100 nm et 500 nm. La figure 3.23 met en évidence qu'à plus grande échelle que sur les images 3.22.c et 3.22.d, il n'y pas de différence profonde de la distribution des tailles de grains dans les films de Pvk sur SnO_2^{ALD} ou sur SnO_2^{NP}. La moyenne de la taille des grains est ainsi d'environ 304 nm et 302 nm dans le cas des films que SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD} respectivement.

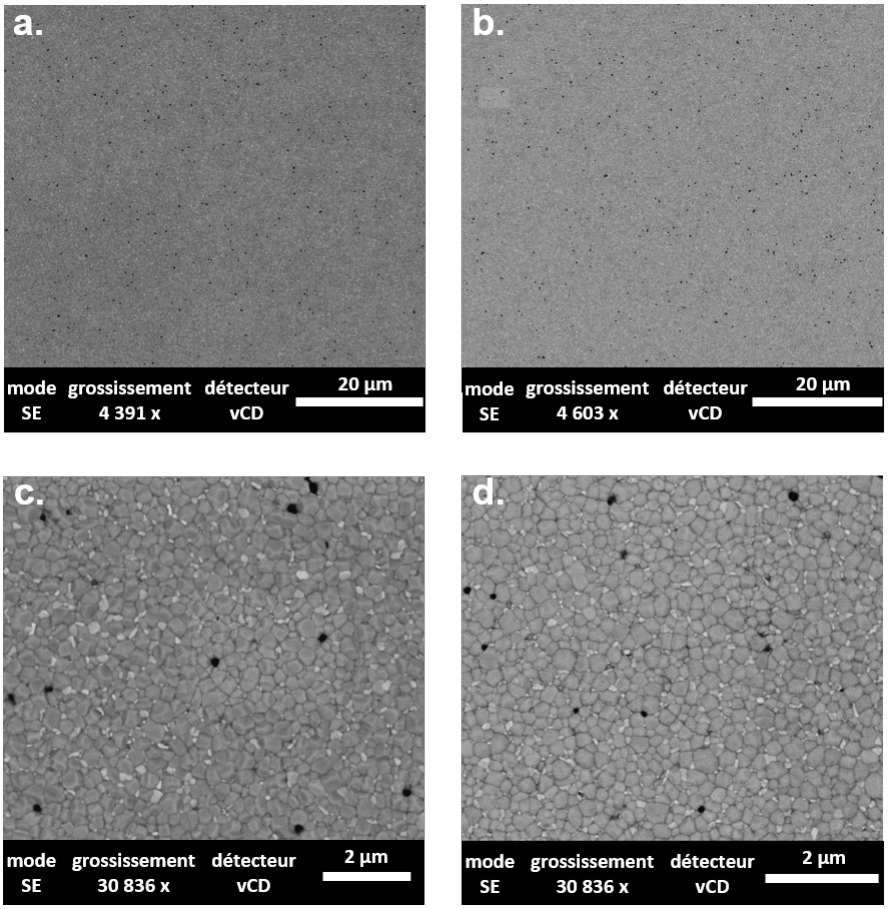

Figure 3.22. – Clichés MEB à divers grossissement réalisés en surface d'échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk (a et c.) et de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk (b. et d.).

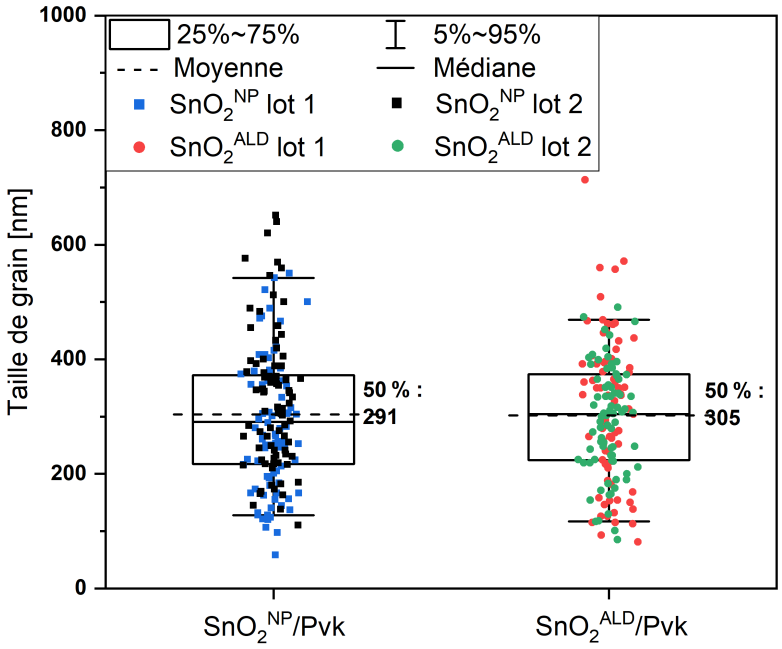

Figure 3.23. – Distribution de la taille de grains mesurée pour des films de Pvk issus de lots différents et déposés sur substrats de verre/ITO/SnO_2^{NP} ou verre/ITO/SnO_2^{ALD}.

On note cependant une médiane légèrement plus basse d'environ 14 nm pour la taille des grains mesurée pour les films de Pvk sur SnO_2^{NP}. Le fait que seuls deux échantillons par lot de fabrication ont pu être analysés permet néanmoins de supposer que cette différence n'est pas significative. En effet, on peut voir toujours en figure 3.23 que la dispersion des tailles de grains varie autant en fonction du lot de fabrication que du substrat de SnO_2 considéré.

Les tâches noires correspondent à des trous ou grains manquants et sont également présentes de manière similaire dans les deux cas. Leur répartition, qui apparaît irrégulière à fort grossissement, se révèle relativement équivalente dans les deux types de films comme on peut le voir à plus faible grossissement, figure 3.22.a et b. La figure 3.24.a confirme ainsi que la somme des aires de ces trous ne représente qu'un pourcentage compris entre 0,19 % et 0,82 % de l'aire des films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}. Encore une fois, les différences observées sont plus marquées entre films de Pvk de lots différents qu'entre films déposés sur un type SnO_2 différent. La taille de ces trous ne semble pas varier significativement non plus en fonction de la couche de SnO_2 sous-jacente comme le montre la figure 3.24.b.

Des conclusions identiques peuvent être tirées de l'examen des grains plus clairs observés sur les images 3.22.a-d. Ces domaines correspondent très probablement à du PbI_2 [65, 171]. On voit en figure 3.25.a que la variation de l'aire additionnée des particules de PbI_2 visibles en surface des films de Pvk, comprise entre 0,28 % et 0,83 %, est fonction du lot de fabrication plutôt que du type de couche de SnO_2. Enfin, on observe en figure 3.25.b que leur aire moyenne est similaire dans les films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}.

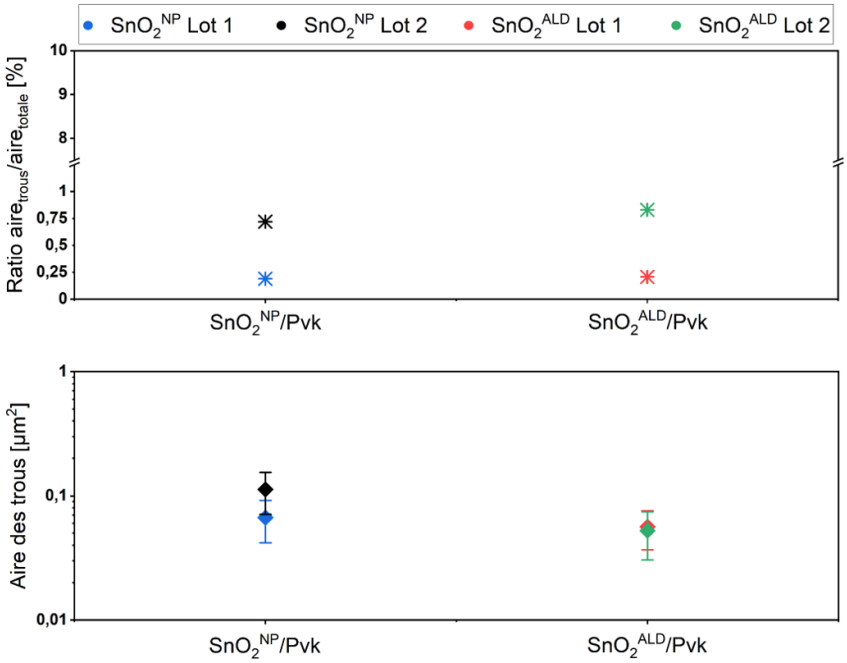

Figure 3.24. – Proportion que représente l'aire des trous (a.) et aire moyenne de ces trous (b.) en surface d'un film de Pvk déposé sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}.

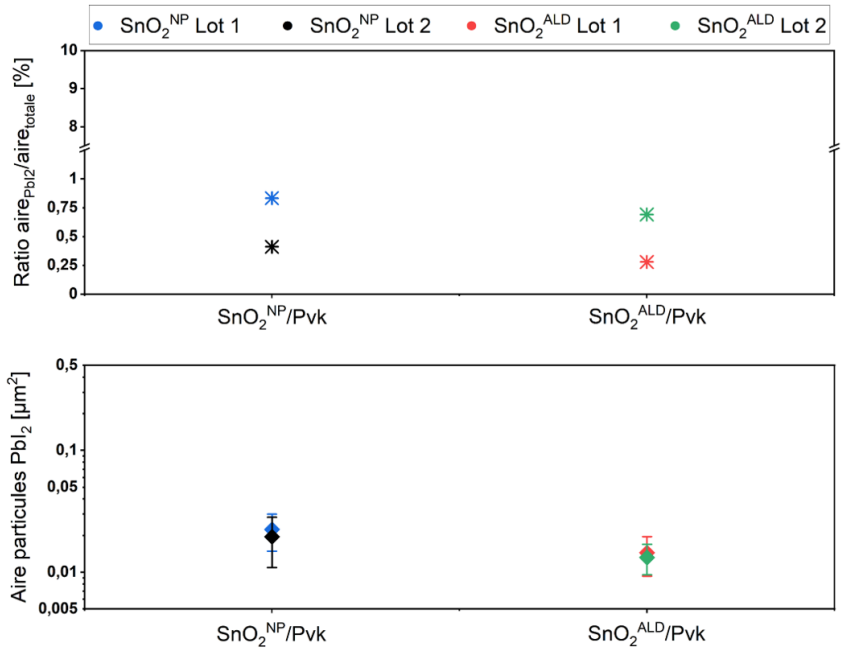

Figure 3.25. – Proportion que représente l'aire des domaines de PbI_2 (a.) et aire moyenne de ces domaines (b.) en surface d'un film de Pvk déposé sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}.

3.2.3. Comparaison des propriétés cristallographiques de films de pérovskite formés sur SnO_2 déposé par ALD et par voie liquide

La comparaison de diffractogrammes issus de caractérisation par DRX de films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD} peut potentiellement révéler des disparités selon le type de SnO_2, comme la présence de phases différentes de la phase α de la Pvk. Les résultats qui suivent sont issus de caractérisation par DRX de cellules SJ Pvk complètes [3] intégrant une couche de SnO_2^{ALD} ou de SnO_2^{NP} selon le protocole décrit paragraphe 2.2.6, chapitre 2. Leurs diffractogrammes respectifs peuvent être observés en figure 3.26.

On note que les deux films de Pvk présentent des pics de diffraction aux mêmes angles. D'après ces derniers, on peut savoir que ces pics correspondent à la phase noire (phase α) du $Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$, à du PbI_2 cristallin ainsi qu'à l'ITO sous-jacent et à l'or de l'électrode supérieure [175, 187–192]. Certains pics de faible intensité pourraient également correspondre à du $PbBr_2$ [193]. L'attribution des pics aux familles de plans est regroupée dans le tableau tableau E.1 en annexe E. Aucune phase cristalline en plus ou en moins n'est remarquée dans les films de Pvk sur SnO_2^{ALD} par rapport aux films de référence sur SnO_2^{NP}. On note dans les deux cas, la présence marquée de PbI_2, qui est à la fois l'un des précurseurs et l'un des produits de dégradation de la Pvk [124]. D'autres diffractogrammes, acquis sur divers échantillons, peuvent être consultés en annexe E.

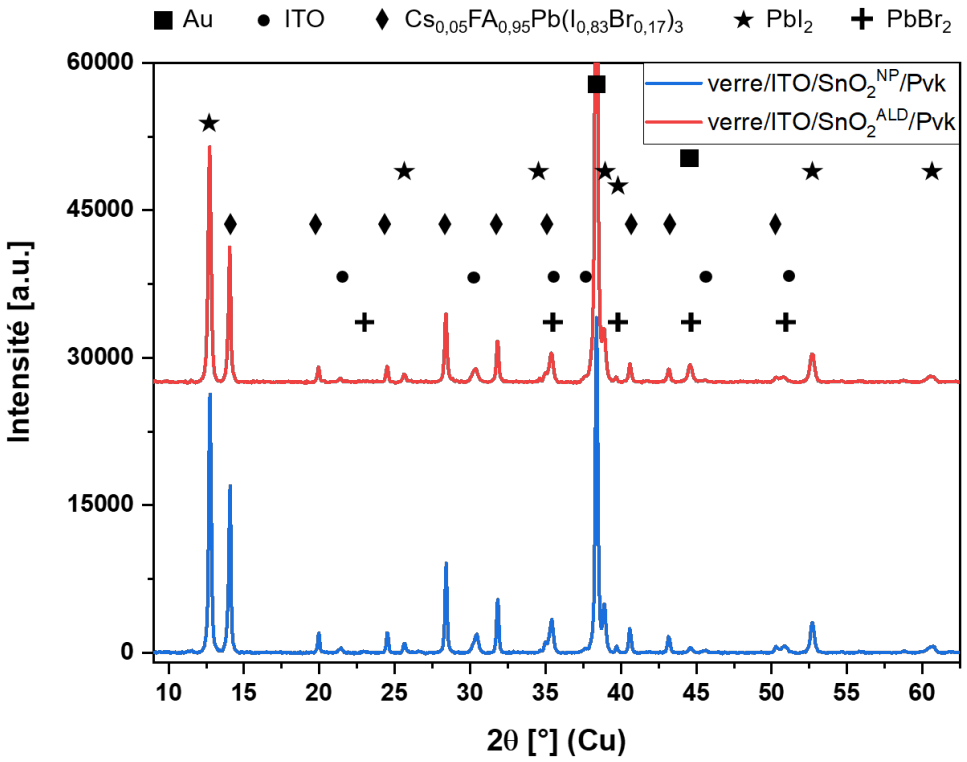

Figure 3.26. – Diffractogrammes acquis par DRX sur cellules Pvk complètes (d'où la présence de pics relatifs à l'or)

3. Une cellule SJ Pvk correspond à l'empilement verre/ITO/SnO_2/Pvk/PTAA/Au

Table 3.3. – Valeurs moyennes et écart-types des positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des pics de DRX correspondants aux plans (001) du PbI_2, du $Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$ et aux plans (111) de l'ITO, pour un ensemble de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}.

Pic	Population	2θ	Largeur à mi-hauteur
PbI_2 (001)	SnO_2^{ALD}	$12{,}724 \pm 0{,}009°$	$0{,}21 \pm 0{,}01°$
	SnO_2^{NP}	$12{,}733 \pm 0{,}004°$	$0{,}15 \pm 0{,}09°$
$CsFAPb(IBr)_3$ (001)	SnO_2^{ALD}	$14{,}057 \pm 0{,}013°$	$0{,}17 \pm 0{,}01°$
	SnO_2^{NP}	$14{,}059 \pm 0{,}008°$	$0{,}17 \pm 0{,}01°$
ITO (111)	SnO_2^{ALD}	$30{,}330 \pm 0{,}059°$	\ \
	SnO_2^{NP}	$30{,}380 \pm 0{,}101°$	\ \

La mise en évidence par la spectrophotométrie du gap optique identique et donc de la stoechiométrie similaire de la phase α dans les films de Pvk sur SnO_2^{ALD} et sur SnO_2^{NP} laisse supposer un paramètre de maille identique dans cette phase d'après la loi empirique de Vegard [194]. Afin de vérifier ce point, la position angulaire des pics de diffraction est analysée avec précision. En effet, une fine variation de celle-ci correspond à une variation du paramètre de maille des cristaux. En outre, la largeur à mi-hauteur de ces pics est étudiée dans le même temps puisque une variation de cette dernière informe sur une variation de la taille des cristallites ou des contraintes inter-atomiques des phases de PbI_2 et de Pvk [195].

Pour cela, une interpolation par une fonction gaussio-lorentzienne a été menée sur les pics correspondant à la famille de plans PbI_2 (001) et à celle des plans $Cs_{0.05}FA_{0.95} - Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$ (001). La qualité de l'interpolation peut être observée en annexe E (figure E.2). Le tableau 3.3 résume quant à lui les positions angulaires et valeurs de largeur à mi-hauteur de ces pics moyennées sur plusieurs échantillons. On voit qu'il n'y a pas de différence significative de la position angulaire des pics considérés. La faible déviation observée entre les largeurs à mi-hauteur des pics de PbI_2 (001) est quant à elle à modérer sur deux aspects. Premièrement, une disparité relativement élevée entre échantillons intégrant du SnO_2^{NP} produit un écart-type important pour cette mesure. En outre, on s'aperçoit que la position angulaire moyenne du pic d'ITO (222) des films de Pvk sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP} présente elle-aussi un écart-type élevé, ce qui indique une différence de position angulaire entre chaque échantillon. Or, le substrat de verre/ITO employé, acquis dans le commerce, est identique pour tous les échantillons. Cela démontre qu'il y a une variation de hauteur entre la surface et la couche d'ITO selon les échantillons. En effet, d'après le protocole expérimental décrit au paragraphe 2.2.6, chapitre 2, tous les échantillons présentent leur surface à la même hauteur vis-à-vis de l'instrument.

Aucune variation du paramètre de maille étant attendue pour l'ITO, cette dispersion des positions angulaires montre l'existence d'une variation probable de l'épaisseur de certaines des couches qui le surplombent [4]. Le fait que cette analyse DRX fut produite sur cellules complètes induit donc ici une incertitude sur la hauteur entre la surface et la couche de Pvk qui explique probablement la variation observée pour le pic de PbI_2 (001).

Par conséquent, dans la limite du degré de précision reconsidéré pour cette mesure, on ne relève pas de variation systématique de la distance inter-réticulaire des plans (001) de la phase $Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$ dans les films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP}. De même, ces deux types de films ne présentent pas de différence de largeur à mi-hauteur au niveau des pics correspondants aux plans (001) du PbI_2 et du $Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$. Ceci est en accord avec les observations faites au MEB (voir sous-partie 3.2.2) concernant la taille des grains. On peut ainsi conclure qu'aucune différence cristallographique majeure n'est induite dans les films de Pvk lorsque ceux-ci sont déposés sur SnO_2^{ALD} plutôt que sur SnO_2^{NP}.

3.2.4. Comparaison de la chimie de surface de films de pérovskite sur du SnO_2

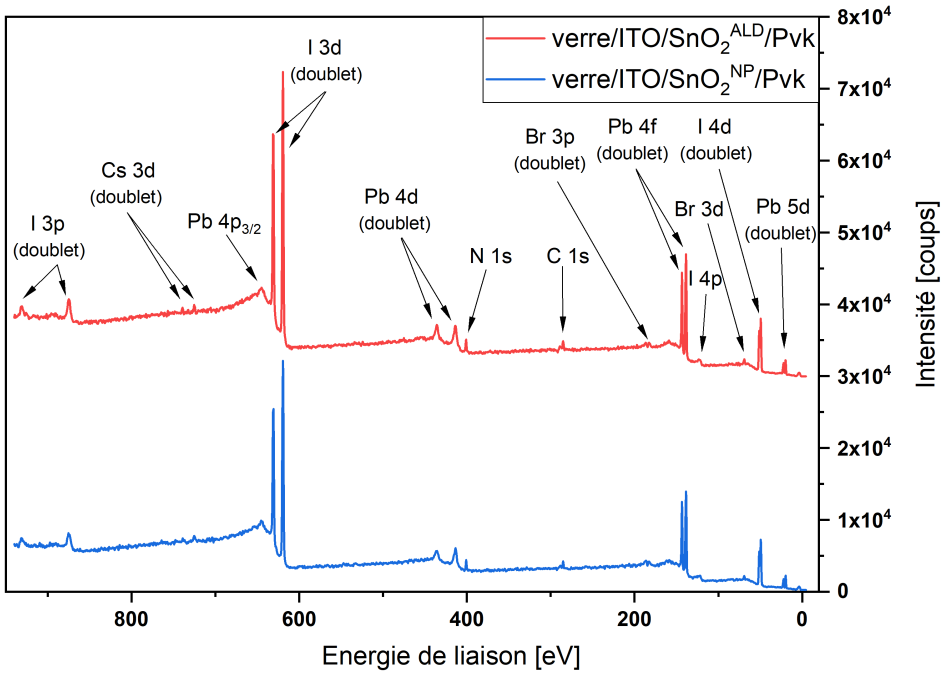

Figure 3.27. – Spectres de survol XPS obtenus sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk.

Toujours en prospection d'éventuelles différences entre les films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}, la question de savoir si la différence de substrat induit une variation

4. Dans l'ordre : SnO_2, Pvk, PTAA, Au

des propriétés chimiques des ces films est intéressante à examiner. A cette fin, des mesures de spectroscopie photo-électronique par rayons X ont été réalisées. Comme pour l'analyse de la composition chimique des films de SnO_2, l'HAXPES apparaît de prime abord plus intéressant que l'XPS en raison de la profondeur d'analyse permise par les rayons X plus énergétiques. Des analyses de composition par HAXPES permettraient ainsi de sonder la composition chimique sur les 10 à 30 premiers nm sous la surface des films de Pvk. Toutefois, la Pvk peut éventuellement se dégrader sous les fortes énergies radiatives mises en œuvre par cette technique [161, 196]. La combinaison d'XPS avec une gravure ionique permet elle aussi de sonder l'épaisseur des films de Pvk. Cependant, la gravure ionique par faisceau d'ions Ar^+ peut aussi potentiellement induire une réduction des ions Pb^{2+} de la Pvk en éléments métalliques Pb^0 [197]. A ce sujet différents groupes de recherche ont pu parfois identifier un profond effet réducteur tandis que d'autres ont pu démontrer que la Pvk restait intacte [161, 197, 198].

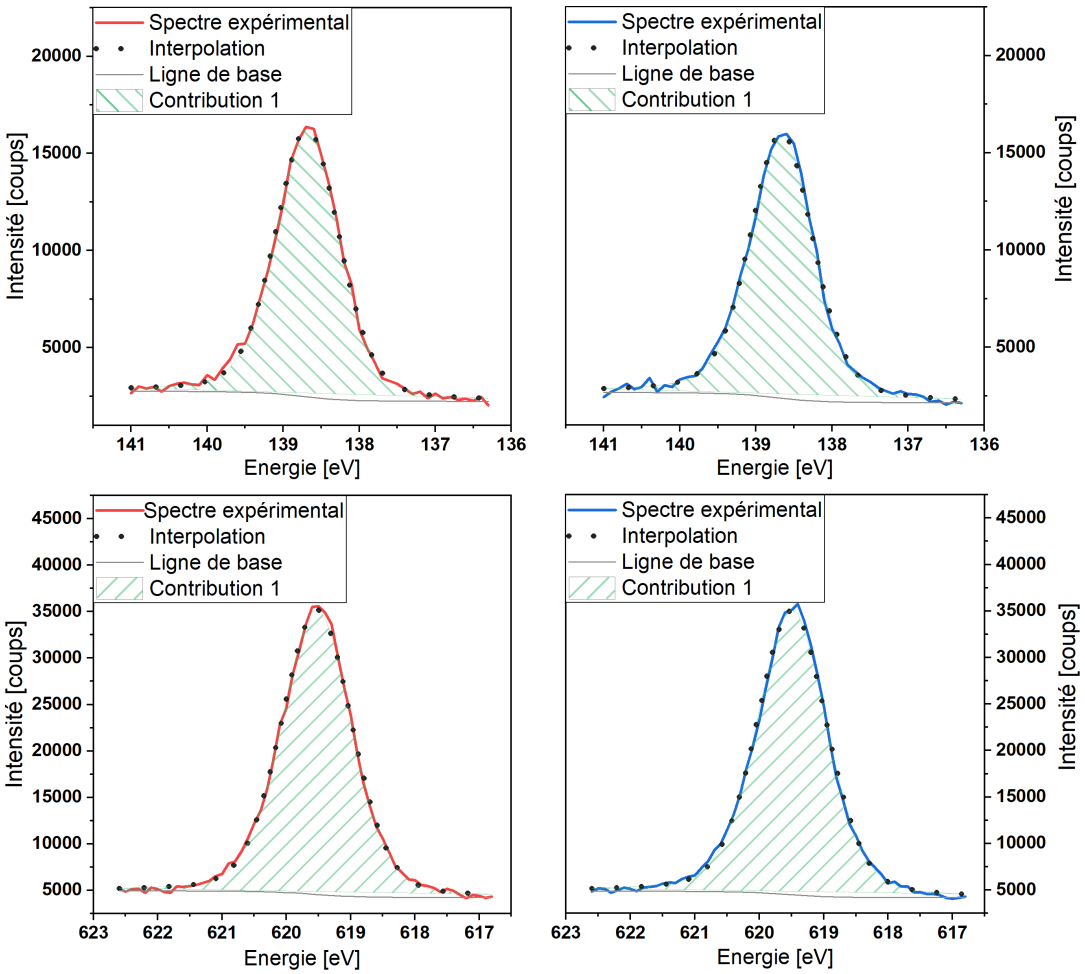

Figure 3.28. – Spectres XPS des orbitales Pb 4f et I $3d_{5/2}$ et des courbes d'interpolations associées pour un film de Pvk sur verre/ITO/SnO_2^{NP} (a. et b.) et sur verre/ITO/SnO_2^{ALD} (c. et d.).

Afin d'éviter ces problématiques dans un premier temps, une analyse de la surface simplement des films de Pvk par XPS a été menée. L'intérêt étant ici d'identifier si l'environnement chimique en surface des films de Pvk change en fonction de leur substrat à base de SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP}. La figure 3.27 montre la superposition des spectres de survol obtenus sur films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}. Sur les deux spectres, les pics d'intensité sont détectés aux mêmes énergies de liaison, indiquant la présence des mêmes éléments chimiques.

La figure 3.28 présente les résultats des interpolations des spectres des orbitales Pb 4f et I $3d_{5/2}$ pour des films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD}. On observe en figure 3.28.a et b. que l'interpolation des spectres de l'orbitale Pb $4f_{7/2}$ tout comme celle des spectres de l'orbitale I $3d_{5/2}$ ne révèle qu'une seule contribution pour les deux types d'échantillons. En particulier, le pic du Pb $4f_{7/2}$ s'élève à $E_B \approx 138{,}7$ eV pour les films déposés sur SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}, ce qui correspond aux ions Pb^{2+} de la Pvk (et possiblement d'espèces PbI_2 et $PbBr_2$) [161, 196]. L'interpolation des spectres de l'orbitale I $3d_{5/2}$ (figure 3.28c. et d.) est quant à elle centrée sur une énergie de liaison $E_B \approx 619{,}5$ eV pour les films déposés aussi bien sur SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}.

Ces résultats ne soulèvent pas de différences notables dans la composition chimique des surfaces de films de Pvk déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD}. Cette similarité concernant la chimie de surface s'ajoute donc à celles déjà soulignées pour les autres propriétés étudiées et tend encore une fois à indiquer que la nature de la couche de SnO_2 sous-jacente n'implique pas de changements marqués sur les propriétés des films de Pvk selon cette technique.

3.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour but d'analyser diverses propriétés des couches de SnO_2^{ALD} et des films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD} en perspective d'une utilisation d'ESL en SnO_2^{ALD} dans les cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si. La caractérisation par HAXPES de la nature chimique des couches d'oxyde déposées par ALD a permis en tout premier lieu de déterminer la stœchiométrie et de contrôler la pureté des ces couches. Ainsi, le rapport brut des concentrations on oxygène et en étain [O]/[Sn] a pu être mesuré supérieur ou égal à 2 bien qu'une partie des espèces O ne soit pas liée à de l'étain ($[O_{Sn}]/[Sn] \approx 1{,}8 \pm 0{,}1$), ce qui est communément rapporté dans la littérature pour des couches déposées par ALD [131, 136, 174]. De plus, ces lacunes d'oxygène sont considérées comme à la source du dopage de type N du SnO_2 [107, 131, 173], et se retrouvent également dans le SnO_2^{NP} de référence ($[O_{Sn}]/[Sn] \approx 1{,}9 \pm 0{,}1$). Ces premiers résultats laissaient donc attendre des couches de SnO_2^{ALD} de type N avec une grande concentration de porteurs de charges.

Des mesures par effet Hall ont confirmé ce type de dopage en mettant en évidence une concentration d'électrons libres dans les couches de SnO_2^{ALD} relativement élevée en comparaison avec la littérature [137, 174, 181]. Alors même que la mobilité des électrons mesurée est plutôt faible en comparaison à ces mêmes références [137, 174, 181], ces couches montrent une conductivité environ 40 000 fois supérieure par rapport à celle

des couches de SnO_2^{NP}. Ce résultat assure ainsi que le transport des électrons dans le volume de la couche de SnO_2^{ALD} n'engendrera pas de surplus de résistance série dans les cellules Pvk par rapport au cas de référence. En revanche, une telle conductivité pourrait plus facilement permettre aux charges d'accéder à d'éventuels centres de recombinaisons dans la couche de SnO_2^{ALD}que dans celle de SnO_2^{NP}. La mobilité électronique étant un paramètre critique pour une ESL [26, 91, 139], il aurait été intéressant de pouvoir comparer la mobilité mesurée pour le SnO_2^{ALD}, relativement faible par rapport à certains résultats de la littérature, à celle des couches de SnO_2^{NP}, qu'on sait fonctionnelles en dispositif.

Les caractérisations optiques des couches de SnO_2^{ALD} ont quant à elles montré une transmission optique amoindrie par rapport au SnO_2^{NP} aux courtes longueurs d'ondes. Le gap optique calculé à partir des mesures d'ellipsométrie et des mesures de spectrophotométrie est également plus faible que celui mesuré pour le SnO_2^{NP}. Cependant, le gap optique du SnO_2^{ALD}, de valeur $E_g \approx 4{,}20 \pm 0{,}05$ eV selon les mesures d'ellipsométrie, reste élevé comme attendu pour une couche amorphe [20, 108] et assez large pour l'application souhaitée [91, 102].

Après avoir montré que l'ALD permet la croissance de couches minces de SnO_2 tout à fait couvrantes sur un substrat à forte texturation, contrairement au dépôt par spin-coating, les travaux présentés dans ce chapitre n'ont révélé qu'une faible différence avec le SnO_2^{NP} lorsque déposé sur verre/ITO. Une autre différence significative entre le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP} de référence au niveau de leur énergie de surface respective a été révélée par des mesures d'angles de gouttes. Cette large différence (l'énergie de surface du SnO_2^{ALD} étant bien plus faible) a de quoi surprendre lorsqu'on sait la similitude de la chimie de ces couches soulignée par les caractérisations HAXPES. Cependant, en lien avec la suspicion de nanoporosité du SnO_2^{NP}, cette différence d'énergie de surface mesurée serait liée à une différence de morphologie plutôt que de chimie. En revanche, il est intéressant de se demander de quelle manière le traitement par UV-O_3 utilisé par la suite pour rendre possible l'étalement de la solution de Pvk lors de son dépôt en voie liquide influe sur la chimie de surface. En effet, alors même que les enveloppes d'étalement propres à chaque type de SnO_2 (non traité par UV-O_3) souligne leur différence de morphologie, la comparaison des enveloppes d'étalement avant et après UV-O_3 dans le cas du SnO_2^{ALD} indique un changement potentiellement important de la chimie d'extrême surface.

Malgré ces différences de propriétés et l'ajout de l'étape de traitement UV-O_3 avant dépôt de Pvk sur SnO_2^{ALD}, la caractérisation de la chimie, de la cristallinité et de la morphologie des films de Pvk déposé sur ces deux types de SnO_2 n'a toutefois pas révélé de différences significatives entre les propriétés étudiées. L'ensemble de ces résultats ne révèle donc pas *a priori* de restriction particulière à l'emploi d'une ESL en SnO_2^{ALD} dans les cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si d'architecture NIP. Par conséquent, Le prochain chapitre s'attache à étudier le comportement de cellules à base de Pvk employant du SnO_2^{ALD} comme ESL pour pouvoir relier les éventuelles différences avec celui des cellules de référence aux variations des propriétés des couches mises en lumière dans ce premier chapitre.

Chapitre 4.

Étude du comportement des cellules à base de pérovskite intégrant du SnO_2 déposé par ALD

Le chapitre précédent (chapitre 3) a permis de montrer que les propriétés des couches minces de SnO_2^{ALD}, malgré certaines différences avec celles de SnO_2^{NP} (chapitre 3, section 3.1), permettent de supposer une intégration fonctionnelle d'une ESL en SnO_2^{ALD} dans les cellules à base de Pvk, SJ ou tandem, d'architecture NIP. Ce chapitre propose donc d'évaluer concrètement l'aptitude d'une couche de SnO_2^{ALD} à remplir le rôle d'ESL dans de tels systèmes. Pour commencer, le comportement sous illumination de cellules tandem Pvk/c-Si et SJ Pvk employant une ESL en SnO_2^{ALD} est étudié et comparé à celui de cellules de référence employant une ESL en SnO_2^{NP}. Afin de compléter ces premières observations, le comportement dans le noir en régime continu d'abord puis en régime alternatif ensuite de cellules SJ Pvk employant une ESL en SnO_2^{ALD} est examiné. Puis, l'impact de l'épaisseur de la couche de SnO_2^{ALD} sur le comportement des cellules est analysé. Enfin, pour tenter de déterminer où interviennent principalement ces limitations dans la structure des cellules, la dernière partie de ce chapitre étudie le comportement de cellules SJ Pvk intégrant des ESL bi-couches SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}, SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}/C_{60}.

4.1. Évaluation du comportement de cellules à base de pérovskite intégrant une ESL en SnO_2 déposé par ALD

La première partie de ce chapitre est dédiée à un examen des performances de cellules à base de Pvk intégrant du SnO_2^{ALD} afin d'évaluer la fonctionnalité de cette couche en tant qu'ESL. Ceci sera à nouveau réalisé par comparaison avec des cellules de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}.

C'est avec la technologie tandem Pvk/c-Si que l'emploi de l'ALD pour le dépôt de l'ESL pourrait montrer tout son potentiel. En effet, comme il a pu être constaté au paragraphe 3.1.2.1, notamment en figure 3.7, la conformité de croissance assurée par l'ALD permettrait de conserver une texturation anti-réflective en surface de la sous-cellule Si. C'est pourquoi cette partie propose de débuter par évaluer le potentiel d'une intégration de SnO_2^{ALD} dans une cellule tandem PVk/c-Si NIP dont les étapes de fabrication sont détaillées en sous-partie 2.1.4, chapitre 2. Afin de pouvoir comparer au cas de référence impliquant un spin-coating de SnO_2^{NP}, la structure tandem de test est cependant planaire, telle que schématisée en figure 4.1. L'impact de l'emploi d'une ESL en SnO_2^{ALD}

sera étudié pour le cas des cellules SJ Pvk (dont la fabrication est détaillée en sous-partie 2.1, chapitre 2) dans les sections suivantes.

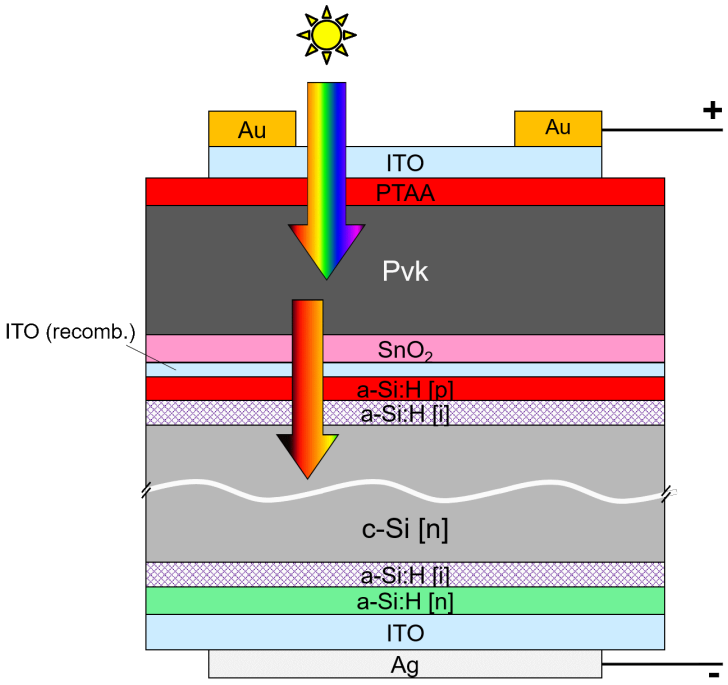

Figure 4.1. – Schéma de la structure de la cellule tandem Pvk/c-Si d'architecture « NIP » étudiée.

4.1.1. Intégration du SnO_2 déposé par ALD en cellules tandem pérovskite/silicium d'architecture « NIP »

Les caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule tandem de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP} (voir schémas en figure 4.1) sont présentées en figure 4.2. De manière particulièrement remarquable, la caractéristique de la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} semble correspondre à la courbe d'une cellule SJ Si. En effet, la V_{OC} mesurée pour cette cellule n'est que de 0,85 V contre 1,64 V pour la référence. Ceci indique clairement que la cellule intégrant l'ESL en SnO_2^{ALD} ne bénéficie quasiment pas de l'addition des photo-voltages des deux sous-cellules en série.

La coupe de bords de la cellule tandem après dépôt de SnO_2^{ALD} (cf. procédé de fabrication paragraphe 2.1.4, chapitre 2) rend improbable un court-circuit de la cellule SJ Si via la couche de SnO_2^{ALD}. Surtout, on n'observe pas de faible tension de claquage, celle-ci étant, comme il sera vu ultérieurement, un élément caractéristique du comportement de la cellule SJ Pvk. Par conséquent, la comparaison de telles courbes atteste vraisemblablement d'un courant de recombinaison particulièrement important au sein de la cellule Pvk. Sachant que la seule différence entre ces deux cellules est l'ESL employée, la cause d'un tel courant de recombinaison se situe vraisemblablement au sein de la couche de SnO_2^{ALD} ou à son interface avec la Pvk.

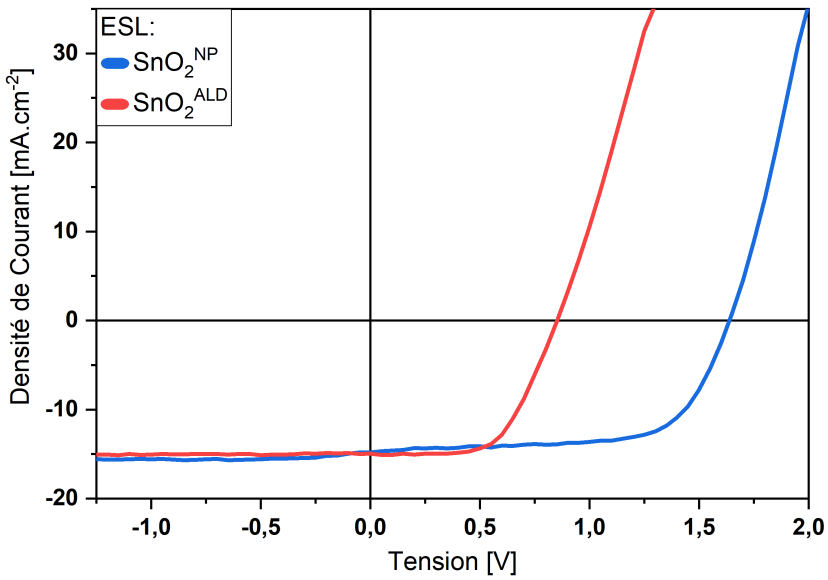

Figure 4.2. – Caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule tandem Pvk/c-Si intégrant une ESL en SnO_2^{NP}. Ces courbes ont été obtenues en balayage inverse.

4.1.2. Intégration du SnO_2 déposé par ALD en cellules simple-jonction pérovskite « NIP »

Afin de disposer de structures de test plus simples et plus nombreuses pour étudier l'impact de l'emploi d'une ESL en SnO_2^{ALD}, le reste des études s'est concentré sur des cellules SJ Pvk. La figure 4.3 présente les caractéristiques J(V) de telles cellules dont l'ESL est une couche mince de SnO_2^{ALD} ou une ESL de référence en SnO_2^{NP}. On remarque, comme dans le cas de la cellule tandem, que l'emploi du SnO_2^{ALD} influe fortement sur le comportement de la cellule. Ainsi qu'en témoignent les valeurs moyennes listées dans le tableau 4.1, tous les paramètres photovoltaïques de la courbe J(V) sont impactés : la densité de courant de court-circuit J_{SC}, la tension en circuit ouvert V_{OC} et le facteur de forme FF sont diminués par rapport à la référence.

Cette limitation des performances des cellules employant une ESL en SnO_2^{ALD} peut

Table 4.1. – Valeur moyenne et écart-type des grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des cellules SJ Pvk employant une ESL en SnO_2^{NP} ou en SnO_2^{ALD}.

ESL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
SnO_2^{NP} (référence)	21,1 ± 0,5	1,08 ± 0,05	69 ± 5	15,7 ± 2,0
SnO_2^{ALD}	18,5 ± 0,5	0,88 ± 0,1	43 ± 8	7,5 ± 3,0

être reliée à divers aspects de leurs courbes J(V). L'analyse de la figure 4.3 mène aux observations suivantes pour les cellules intégrant du SnO_2^{ALD} :

1. il existe une rupture de pente, centrée sur la région de la V_{OC}, qui dégrade particulièrement cette dernière et le FF ;
2. le FF est également réduit par des courants de fuite décelables par la pente non-nulle entre 0 V et V_{MPP} ;
3. la J_{SC} est réduite d'environ 2,5 $mAcm^2$;
4. ces cellules ont une faible tension de claquage en polarisation inverse ;
5. les caractéristiques J(V) de ces cellules présentent une hystérèse nettement accrue par rapport à la référence (dans les conditions de mesures considérées).

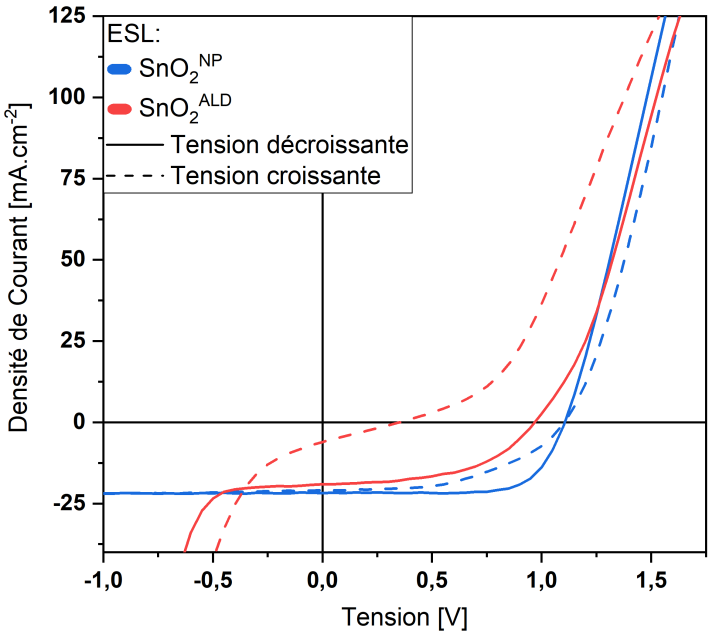

Figure 4.3. – Comparaison des caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}.

L'observation n°1 pourrait éventuellement être liée à une barrière de potentiel à l'interface ESL/Pvk qui viendrait entraver l'extraction des électrons hors de la Pvk [199, 200]. Une telle hypothèse serait alors également en lien avec l'observation d'une forte hystérèse.

L'observation n°2, quant à elle, supporte deux hypothèses. Premièrement, la réduction de la résistance globale au courant de fuite peut être due au caractère particulièrement conducteur du SnO_2^{ALD} mis en évidence au chapitre 3, sous-partie 3.1.4. En effet, le film de Pvk peut éventuellement contenir des chemins de conduction parallèles ne participant pas à l'effet photovoltaïque, à travers des trous dans la couche (comme vu en sous-partie 3.2.2, chapitre 3). La couche de SnO_2^{ALD}, fortement conductrice, pourrait alors distribuer bien plus de courant à ces chemins de conduction parallèles que la couche de SnO_2^{NP} de référence, dont la résistivité est largement plus importante. Par ailleurs, les courants

de fuite observés peuvent aussi traduire d'importantes recombinaisons non-radiatives des porteurs de charges au sein de la cellule employant du SnO_2^{ALD}. Ici, sachant que la partie 3.2 du chapitre précédent n'a pas soulevé de différence significative entre la qualité des films de Pvk sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP}, une augmentation des recombinaisons non-radiatives dans le cas où l'ESL est en SnO_2^{ALD} implique possiblement :

- des défauts recombinants dans le volume du film de Pvk alimenté en charges par la forte conductivité du SnO_2^{ALD} ;
- ou des niveaux pièges d'interface dans la bande interdite de la Pvk à la jonction avec le SnO_2^{ALD} [30]. La relativement forte concentration d'électrons libres mesurée par effet Hall dans le SnO_2^{ALD} (voir section 3.1) pourrait alors accentuer ces recombinaisons [93].

L'observation n°3, concernant la plus faible J_{SC} par rapport au cas de référence, indique une collection des porteurs de charges diminuée. La quantité de porteurs de charges pouvant être collectées à 0 V dépend de la quantité de paires électron-trous photogénérées dans l'absorbeur et de leur taux de recombinaisons non-radiatives (voir annexe A.3). Ici, ces deux mécanismes pourraient concourir à la réduction globale de la J_{SC}. En effet, comme il a été vu en sous-partie partie 3.1.3 au chapitre précédent, le SnO_2^{ALD} présente une plus faible transmission optique aux faibles longueurs d'ondes, ce qui pourrait faire baisser la génération de porteurs dans la Pvk [1]. Par ailleurs, la faible V_{OC} supporte également l'hypothèse que de bien plus importantes recombinaisons non-radiatives aient lieu dans la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} par rapport à celle de référence.

L'observation n°4 est attribuée à un faible caractère bloquant de la couche vis-à-vis des trous. Ainsi, à partir d'une faible polarisation inverse, un courant majoritaire de trous de la bande de valence de la Pvk peut être transféré sous forme d'électrons dans la bande de conduction du SnO_2^{ALD}, ce qui mène à supposer un manque de sélectivité du SnO_2^{ALD}. Cet effet pourrait être corrélé aux observations précédentes : les éventuels niveaux pièges supposés à l'interface entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk facilitant la recombinaison par effet tunnel des trous de la bande de valence de la Pvk avec des électrons de la bande de conduction du SnO_2^{ALD}. Un tel transfert serait de plus accentué par l'importante concentration d'électrons libres dans les couches de SnO_2^{ALD} et leur faible mobilité mise en évidence en sous-partie 3.1.4, chapitre 3 [201].

Enfin, l'observation n'5, rapportée de nombreuses fois par la littérature pour les cellules Pvk, est lié aux ions mobiles au sein du film de Pvk associé à un transport de charges asymétrique au travers du dispositif [26, 27, 202, 203]. L'accroissement notable de l'hystérèse avec l'emploi du SnO_2^{ALD} indique par conséquent une augmentation du déséquilibre du transport des charges entres les deux contacts de la cellule. Dans le cas qui nous intéresse ici la couche de SnO_2^{ALD} ou son interface avec la Pvk serait en cause. Un tel déséquilibre peut être relié à différents mécanismes. Tout d'abord, une extraction limitée des électrons par l'ESL par rapport à l'extraction des trous via l'HSL pourrait être en cause. La probable barrière de potentiel suggérée par la rupture de pente observée sur la courbe J(V) de la cellule à base de SnO_2^{ALD} serait un premier élément entravant l'extraction des électrons. La faible mobilité électronique dans le SnO_2^{ALD} (sous-partie 3.1.4, chapitre 3) pourrait également limiter la vitesse d'extraction des élec-

1. Selon cette hypothèse, l'effet bénéfique apporté par l'adaptation des indices optiques sur le chemin de la lumière entre le verre et la Pvk, également établi au chapitre précédent, se verrait annulé.

trons [26, 182]. Cependant, la sélectivité limitée du SnO_2^{ALD} pourrait aussi impacter le phénomène d'hystérèse. En effet, d'importantes recombinaisons d'interface à la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk telles que supposées plus haut auraient pour conséquence directe de déséquilibrer le transport de charges hors du photoabsorbeur entre les interfaces avec l'ESL et l'HSL.

4.2. Étude du comportement sous obscurité de cellules simple-jonction pérovskite employant une ESL en SnO_2 déposé par ALD

Sous obscurité, les cellules photovoltaïques sont des dispositifs électroniques équivalant à une diode, un composant électronique passif. Cette partie est ainsi consacrée à l'analyse du comportement des cellules photovoltaïques dans le noir ce qui permet d'évaluer le transport de charges dans l'empilement sans l'interférence relative à la génération de porteurs supplémentaires dans le photoabsorbeur.

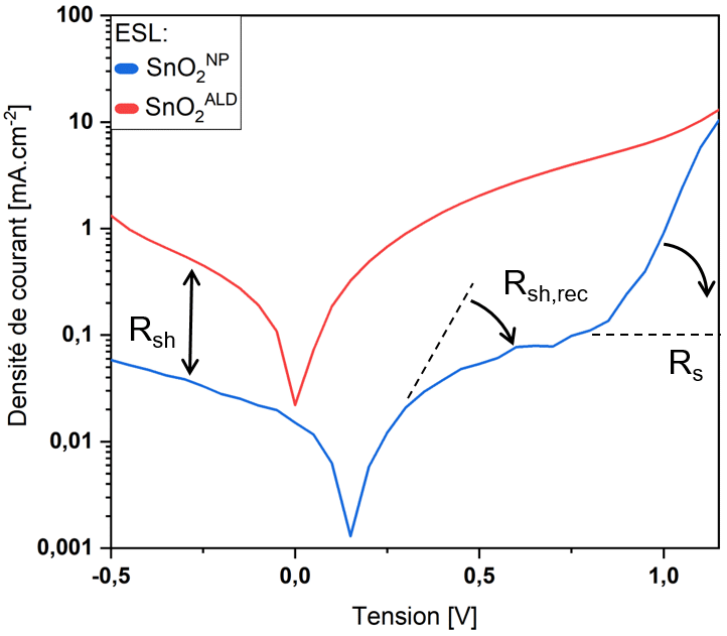

Figure 4.4. – Comparaison des caractéristiques J(V) dans le noir d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et d'une cellule de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}. Le décalage du minimum de courant observé pour la cellule de référence est dû à une obscurité imparfaite lors de la mesure.

4.2.1. Examen comparatif du comportement sous excitation électrique continue dans le noir

Les courbes J(V) mesurées dans le noir, visibles en figure 4.4, permettent d'affiner les observations faites au section 4.1 du chapitre 3. Toutefois, avant toute analyse, on remarque un décalage anormal du minimum de courant mesuré pour la cellule de référence. Cette observation est à considérer comme un artefact issu d'une obscurité imparfaite lors de la mesure. En effet, la Pvk étant un matériau reconnu pour sa capacité à établir une tension en circuit ouvert dès une illumination de faible intensité [204], une obscurité non-totale peut donc engendrer un faible photo-courant à 0 V. C'est ce qui semble se produire dans le cas des cellules intégrant une ESL de référence en SnO_2^{NP}. Dans le cas des cellules intégrant du SnO_2^{ALD} en revanche, les courants de fuites sont plus importants que ce photo-courant d'obscurité imparfaite. Ceci masquerait alors l'effet de décalage du minimum de courant.

Bien qu'un tel artefact limite certaines analyses quantitatives, comme la détermination des facteurs d'idéalité de diode, diverses observations peuvent être faites néanmoins. Tout d'abord, le courant d'obscurité plus important de la cellule à base de SnO_2^{ALD} indique une plus faible résistance aux courants de fuites parallèle R_{SH} par rapport à la cellule intégrant du SnO_2^{NP}. Ceci concorde avec l'observation n°2 sur les caractéristiques sous illumination décrite lors de la sous-partie précédente 4.1.2. En outre, contrairement à la courbe de la cellule de référence, l'absence de marche dans la variation de la densité aux tensions positives pour la courbe de la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} indique aussi une faible R_{SH}. Neukom *et al.* identifient cette différence de pente à la signature de recombinaisons non-radiatives dues à des niveaux pièges dans la bande interdite [200]. Ce résultat conforte l'hypothèse des recombinaisons assistées par états pièges intra-gap en cause dans la faible sélectivité démontrée par le SnO_2^{ALD}. Enfin, la résistance série R_S, relative à l'inverse de la pente autour de 1 V semble largement supérieure pour la cellule employant du SnO_2^{ALD}. Cette résistance série exacerbée dans le noir est vraisemblablement liée à l'observation n°1 faite sur les courbes J(V) sous illumination et à la présence probable d'une barrière de potentiel limitant l'extraction de courant en-dessous d'une certaine tension.

4.2.2. Analyse du comportement sous excitation électrique alternative dans le noir

L'étude de leur fonctionnement sous excitation fréquentielle peut ainsi permettre l'évaluation du transport de charges (électrons, trous, mais aussi ions) [164]. Dans le cas qui nous intéresse ici, des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et en SnO_2^{NP} ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance (voir section 2.2.8.2, chapitre 2) afin d'associer les spectres obtenus à un modèle équivalent dont les éléments constitutifs seraient représentatifs du comportement de ces cellules selon la méthodologie décrite en sous-partie 2.2.8.2, chapitre 2.

On peut voir en figure 4.5.a et 4.5.b que le comportement dans le noir sous excitation alternative des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} diffère fortement du comportement des cellules de référence. Si ces deux types de cellules ont pu être modélisées par le même schéma équivalent (représenté en figure 4.5.c), la plupart des valeurs des

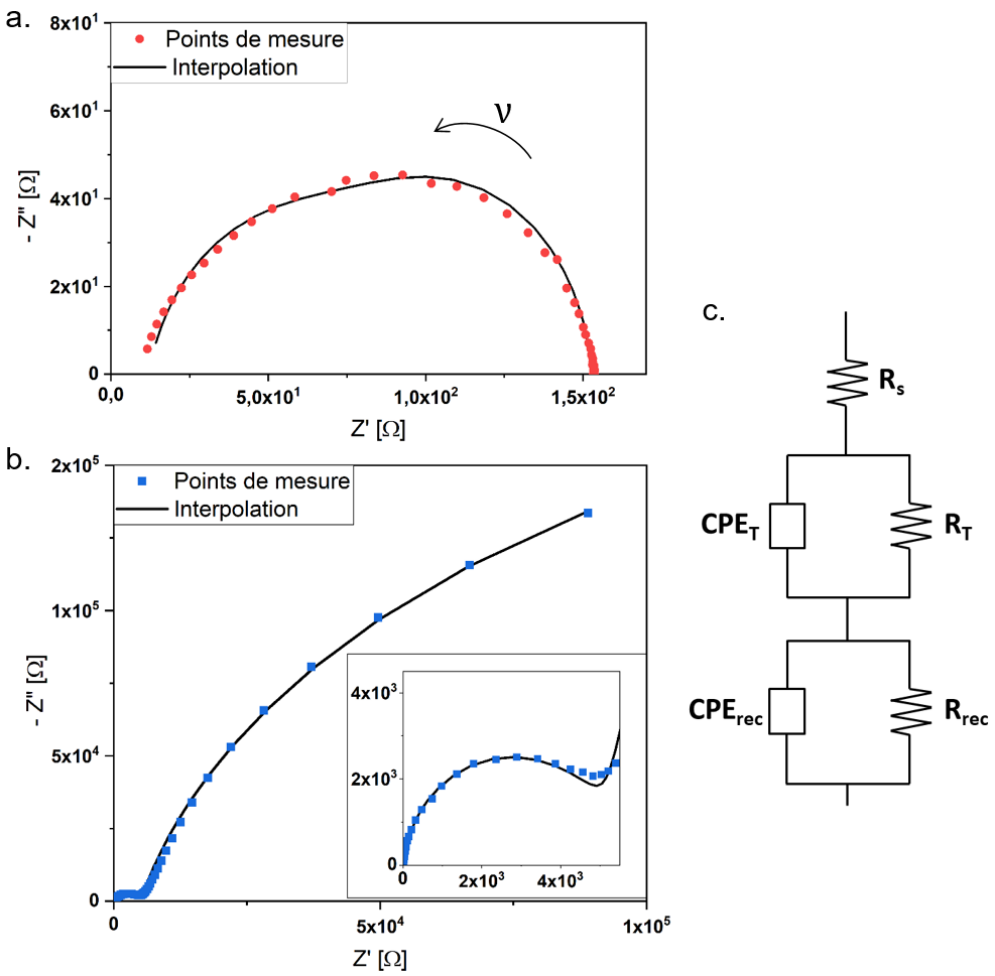

Figure 4.5. – Représentation de Nyquist des spectres d'impédance d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} (a.) et d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{NP} (b.) dont l'interpolation a été réalisée sur la base du circuit équivalent schématisé en (c.).

paramètres d'interpolation divergent de plusieurs ordres de grandeur. Ces dernières sont rassemblées dans le tableau 4.2.

La valeur de la résistance série calculée pour la cellule à base de SnO_2^{ALD} est légèrement inférieure et du même ordre de grandeur que pour la référence. Le premier demi-cercle, aux hautes fréquences, est lié à la résistance et à la capacitance de transfert R_T et C_T [2] des charges aux différentes interfaces dans la cellule [201]. On note deux ordres de grandeur de différence entre la résistance de transfert de la cellule intégrant du SnO_2^{NP} par rapport à celle intégrant du SnO_2^{ALD} (voir tableau 4.2), où pour cette dernière, le demi-cercle relatif aux hautes fréquences se confond en partie avec celui des basses fréquences (4.5.a). Celui-ci est lié aux propriétés de recombinaison des charges libres dans la cellule [201,205]. On peut immédiatement observer en figure 4.5.a et 4.5.b la différence remarquable entre la taille des demi-cercles aux basses fréquences des cellules intégrant

2. Dans notre cas, les capacitances du modèle ont été remplacées par des éléments à phase constante pour tenir compte de la distorsion des demi-cercles (voir sous-partie 2.2.8.2, chapitre 2).

Table 4.2. – Valeurs de résistance série R_S, résistance de transfert R_T et résistance au courant de recombinaison R_{rec} calculées par interpolation des mesures de spectroscopie d'impédance dans le noir sur une cellule intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} et une cellule intégrant une ESL en SnO_2^{NP} de référence.

ESL	R_S [Ω]	R_T [Ω]	R_{rec} [Ω]
SnO_2^{ALD}	12 ± 2	70 ± 5	71 ± 5
SnO_2^{NP}	15 ± 2	$5\ 000 \pm 200$	$(4{,}2 \pm 0{,}1) \times 10^5$

du SnO_2^{ALD} ou du SnO_2^{NP}. On lit dans le tableau 4.2 une résistance au courant de recombinaison de ${R_{rec}}^{SnO_2^{ALD}} \approx 71 \pm 5\,\Omega$ pour la cellule employant une ESL en SnO_2^{ALD}, ce qui est considérablement plus faible que celle présentée par la cellule de référence, de valeur ${R_{rec}}^{SnO_2^{NP}} \approx 420\ 000 \pm 10\ 000\,\Omega$.

Sachant que la seule différence entre les cellules caractérisées est la nature de l'ESL, les divergences des résistances R_S, R_T et R_{rec} peuvent être attribuées aux propriétés de la couche de SnO_2^{ALD} ou à son interface avec la Pvk. La valeur R_{rec} 6 000 fois plus faible dans le cas d'une ESL en SnO_2^{ALD} que dans le cas d'une ESL de référence en SnO_2^{NP} démontre le caractère particulièrement recombinant de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk [201, 205]. Ceci pourrait ainsi témoigner d'une grande quantité de niveaux pièges intra-gap à la jonction entre ces deux matériaux en accord avec les conclusions précédemment établies en sous-partie 4.2.1. La plus faible R_T pour la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} par rapport à la cellule de référence indique un meilleur transfert des charges entre la Pvk et le SnO_2^{ALD} qu'entre la Pvk et le SnO_2^{NP} [201]. Bien que cela puisse paraître surprenant en raison de la barrière à l'extraction des électrons mis en avant en sous-partie 4.1.2, ce résultat pourrait être dû au fort courant de fuite dans le noir noté en sous-partie 4.2.1 pour la cellule à base de SnO_2^{ALD}.

4.3. Évaluation de l'impact de l'épaisseur de la couche de SnO_2 déposée par ALD sur le comportement des cellules simple-jonction pérovskite

Dans le but d'améliorer la compréhension des limitations induites par la couche de SnO_2^{ALD}, des cellules intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} d'épaisseurs différentes et des cellules sans ESL ont été fabriquées. L'objectif ici est de déterminer si l'épaisseur de la couche de SnO_2^{ALD} influence la sélectivité des charges [206]. Les caractéristiques J(V) sous illumination d'une cellule représentative pour chaque cas et celles d'une cellule de référence peuvent être observées en figure 4.6.

En tant que OTC, l'ITO n'est que peu sélectif et la cellule sans ESL représente ici un cas limite concernant le caractère bloquant des trous à l'interface avec la Pvk. Un fort taux de recombinaisons non-radiatives est donc attendu à cette interface. En effet, le caractère métallique du OTC mène à la formation d'une jonction de type *Schottky* entre l'ITO et la Pvk. Ceci a de fortes chances de promouvoir un courant de recombinaison des trous de la bande de valence de la Pvk vers la bande conduction de l'ITO par effet tunnel, selon le principe schématisé en figure 4.7. L'allure de la courbe J(V) pour ce cas limite, et en particulier les faibles V_{OC}, FF et tension de claquage en polarisation inverse, sont en accord avec cette hypothèse [200]. On remarque également une plus faible J_{SC} indiquant que la quantité maximale de charges extraites de la cellule est réduite par rapport au cas de référence. En lien avec la faible V_{OC} et le faible FF, cela peut être en partie lié à un fort taux de recombinaison à l'interface ITO/Pvk. En outre, la baisse de J_{SC} peut être également due à une plus faible génération de porteurs que dans le cas de

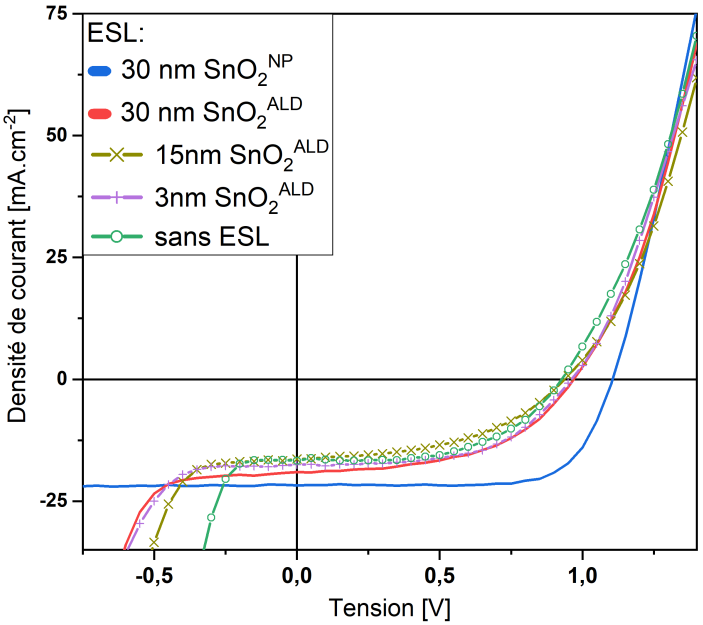

Figure 4.6. – Caractéristiques J(V) sous illumination de cellules SJ pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} de différentes épaisseurs, d'une cellule SJ Pvk sans ESL et d'une cellule de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}.

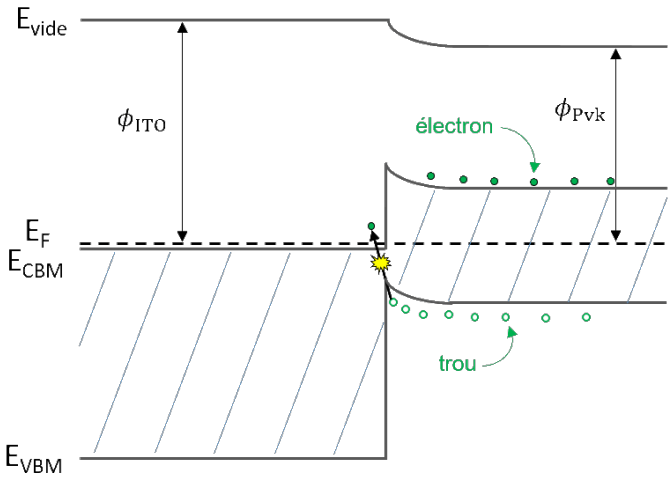

Figure 4.7. – Schéma de principe de recombinaison par effet tunnel au niveau d'une jonction *Schottky* entre la Pvk et l'ITO.

référence en raison de limitations optiques, comme un saut d'indice optique ITO/Pvk trop important.

D'après la figure 4.6, on peut remarquer que l'ajout d'une couche mince de 3 nm, 15 nm ou 30 nm de SnO_2^{ALD} n'introduit pas de variation significative dans le comportement global des cellules SJ Pvk. Bien que la valeur absolue de la tension de claquage augmente par rapport au cas sans ESL, ce qui démontre une légère amélioration du blocage des trous, cette valeur reste largement inférieure à celle des cellules de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}. Sachant la valeur estimée pour le gap optique du SnO_2^{ALD} (voir chapitre 3, section 3.1.3.3), le faible caractère bloquant des trous ainsi constaté pourrait être dû à un alignement défavorable des bandes de conduction et de valence à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk. On note également une légère amélioration de la J_{SC} à partir de 30 nm qui pourrait être due à l'indice optique n du SnO_2^{ALD} qui conduirait à un meilleur transport des rayons lumineux de l'ITO vers la Pvk.

En conclusion, il apparaît que le SnO_2^{ALD} agit plus comme un OTC qu'une ESL. En effet, malgré une résistivité plus élevée des couches de SnO_2^{ALD} que celle de l'ITO en question ici, les courbes J(V) sont particulièrement semblables pour les cellules sans ESL et celles intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}. Cette similitude soutient l'hypothèse d'un manque de sélectivité des charges de la couche de SnO_2^{ALD}.

4.4. Étude du comportement de cellules simple-jonction pérovskite employant une ESL bi-couche à base de SnO_2 déposé par ALD

Face aux limitations induites par le SnO_2^{ALD}, on a pu voir que l'épaisseur de la couche de SnO_2^{ALD} n'était pas un facteur significatif. Par conséquent, il devient intéressant de se questionner sur le rôle de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk notamment comme possible région d'occurrence des recombinaisons non-radiatives, comme cela a pu être rapporté pour d'autres ESLS [82]. Les différences identifiées pour les propriétés de surface, notamment la topographie, entre les échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD} peuvent potentiellement avoir un impact sur les performances en cellules (voir sous-partie 3.1.2, chapitre 3). Il en va de même pour les différences observées au niveau des propriétés intrinsèques des couches (propriétés optiques et électriques notamment — se référer aux sous-parties 3.1.3 et 3.1.4, chapitre 3). Afin de distinguer les effets dus aux propriétés de surface de ceux induits par les propriétés de volume des couches de SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}, des cellules employant des ESL bi-couches à base de ces deux types de SnO_2 ont été fabriquées.

Ainsi, une ESL bi-couche constituée d'un empilement d'une couche ultra-fine de 3 nm de SnO_2^{ALD} sur une couche standard de SnO_2^{NP} de 30 nm tel que schématisé en figure 4.8.a sera premièrement examinée. Cette ESL bi-couche est dénommée par la suite $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$. Dans un second temps, le cas d'une ESL bi-couche correspondant à l'empilement inverse, à savoir une couche de 30 nm de SnO_2^{NP} sur une couche mince de 3 nm de SnO_2^{ALD} comme schématisé en figure 4.8.b, et dénommée $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$, sera également étudié.

4.4.1. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{NP}/ SnO_2^{ALD}

Avant d'intégrer une ESL de type $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ en cellule SJ Pvk, des mesures d'angle de goutte ont été réalisées pour déterminer si la nouvelle topographie du SnO_2^{ALD} en surface de cette bi-couche influe sur l'énergie de surface mesurée. La figure 4.9 compare l'enveloppe de mouillabilité de la surface d'un échantillon de verre/ITO/$\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ aux enveloppes déjà étudiées des surfaces de verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/SnO_2^{NP}. On remarque ainsi que la surface des échantillons de verre/ITO/$\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ présente une capacité d'étalement particulièrement améliorée par rapport au cas de la

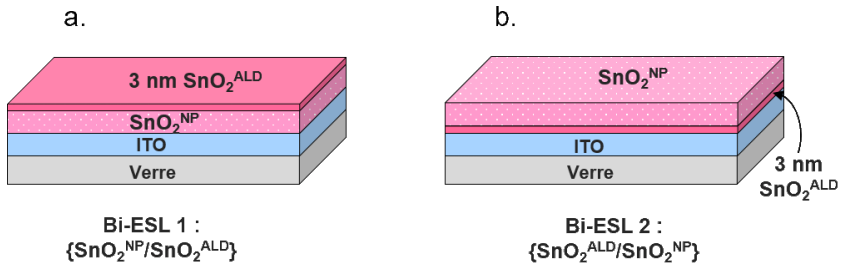

Figure 4.8. – Schéma des empilements verre/ITO/ $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ (a.) et de verre/ITO/$\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ étudiés au cours de cette partie.

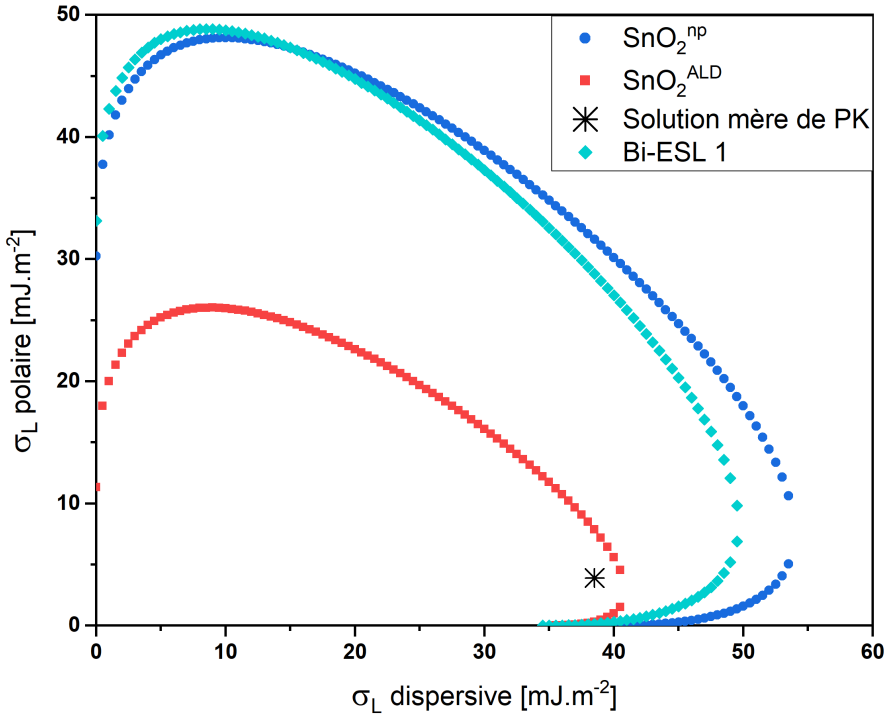

Figure 4.9. – Enveloppes d'étalements calculées pour un angle de 0° sur les surfaces d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}, verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/ $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$. Aucun traitement de surface n'a été réalisé avant les mesures d'angle de goutte.

couche de SnO_2^{ALD} et proche de celle d'une couche SnO_2^{NP} de référence, et ce sans requérir de traitement UV-O_3. Un tel résultat indique qu'en raison de la croissance parfaitement conforme permise par l'ALD, la couche de 3 nm d'épaisseur de SnO_2^{ALD} est capable d'épouser la topographie – même nano-métrique – du SnO_2^{NP}. De cette façon, la surface d'échantillons de verre/ITO/$\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ devraient présenter une topographie similaire à celle d'échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP} mais avec la chimie propre au SnO_2^{ALD}.

Suite à cette vérification, des cellules intégrant une bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ ont été fabriquées selon le procédé détaillé en paragraphe 2.1.5.3, chapitre 2. Bien que la figure 4.9 nous montre que ce n'est pas nécessaire pour le dépôt du film de Pvk, les substrats de verre/ITO/$\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ ont néanmoins subi un traitement UV-O_3 de 30 minutes (se référer au chapitre 2, paragraphe 2.1.5.3) afin que leur état de surface chimique soit aussi proche que possible de celui des couches de SnO_2^{ALD} pour le dépôt de Pvk.

D'après les courbes J(V) visibles en figure 4.10, on observe que la cellule intégrant la couche de type $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ est un cas intermédiaire à ceux des cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}. La V_{OC} se situe entre celles des cellules à base de SnO_2^{NP} et SnO_2^{ALD}. La marche de courant remarquable autour de J_{SC} pourrait correspondre cette fois encore à une barrière d'énergie potentielle à l'extraction des électrons [199, 200]. De surcroît, et contrairement au cas des cellules intégrant une simple couche de 3 nm ou 30 nm de SnO_2^{ALD}, les cellules employant une bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ ne montrent pas de tension de claquage pour des polarisations inverses d'au moins 1,25 V.

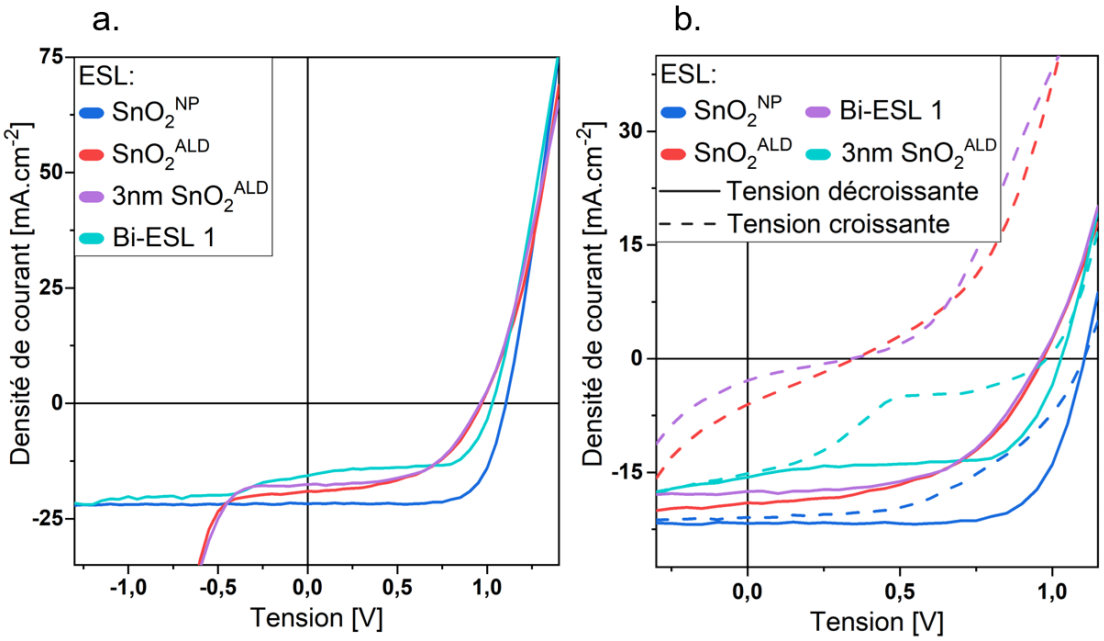

Figure 4.10. – Courbes J(V) sous illumination d'une cellule intégrant une bi-couche $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ et de cellules intégrant une simple couche de SnO_2^{ALD} de 3 nm, une simple couche de SnO_2^{ALD} de 30 nm ou une couche deSnO_2^{NP}. Les courbes en balayage inverse sont visibles sur un large intervalle de tensions (a.) ou sont comparées aux courbes en balayage direct (b.).

Cette nette différence peut aisément s'expliquer par une amélioration significative du blocage des trous pourvu par la couche de SnO_2^{NP}, ce qui permet la sélection effective des électrons par la bi-couche $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ tout comme dans les cellules de référence. Pour finir, on note que les cellules employant une bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ ont une hystérèse moins marquée que les cellules à base de SnO_2^{ALD} (figure 4.10). Ceci pourrait être dû à une extraction plus efficace des électrons que dans le cas de la simple couche de SnO_2^{ALD}, soit grâce à une barrière d'énergie potentielle plus faible dans le cas d'une épaisseur de 3 nm que pour une épaisseur de 30 nm de SnO_2^{ALD}, soit par une augmentation de la surface de contact avec la Pvk, en supposant que la couche de 3 nm de SnO_2^{ALD} soit conforme à la nano-porosité du SnO_2^{NP}. Ou bien encore, la meilleure sélection des charges par la bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ pourrait également réduire le déséquilibre d'extraction de ces charges aux contacts, diminuant d'autant le phénomène d'hystérèse [26].

4.4.2. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{ALD}/ SnO_2^{NP}

Pour aller plus loin dans la comparaison des bi-couches, des cellules intégrant une bi-ESL de type $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ furent également caractérisées. La figure 4.11 permet de comparer les courbes J(V) en balayage inverse et direct d'une cellule représentative employant une bi-couche $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ à celles de cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP}.

On remarque une nouvelle fois que la présence du SnO_2^{NP} dans l'empilement empêche tout courant de claquage pour de faibles polarisations inverses. Contrairement au cas des

cellules employant une bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$, la V_{OC} et le FF de la cellule intégrant une bi-ESL $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ sont similaires aux valeurs mesurées pour les cellules de référence. De plus, le phénomène d'hystérèse est particulièrement réduit par rapport au cas de la simple couche de SnO_2^{ALD} ou au cas de la bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ et aucune rupture de pente n'est non plus visible, ce qui est à nouveau semblable au cas de référence. Ces observations confirment que les causes des faibles FF, V_{OC} et tension inverse de claquage dans les cellules employant une couche de SnO_2^{ALD} ne résident pas dans la simple présence de cette couche mais seraient liées à sa position dans l'empilement des différentes couches constitutives de la cellule. En outre, cela montre aussi que l'interface entre le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP} n'est pas particulièrement problématique. Les limitations observées dans le cas de la bi-ESL $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ sont donc propres à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk.

En revanche, on observe en figure 4.11 que la J_{SC} de la cellule intégrant une bi-ESL $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ est particulièrement plus faible que celle des cellules de référence. La différence de J_{SC}, liée à une quantité plus faible de charges extraites hors du dispositif, pointe probablement une plus faible génération de porteurs dans la Pvk et peut-être aussi un taux de recombinaisons non-radiatives plus important dans la Pvk ou à son interface avec la bi-couche que pour le cas de référence. La première hypothèse serait alors due à une transmission de la lumière moins performante à travers l'empilement verre/ITO/$\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ qu'à travers les empilements verre/ITO/SnO_2^{ALD} ou verre/ITO/SnO_2^{NP}. La seconde hypothèse peut sembler relativement improbable puisque l'interface SnO_2^{NP}/Pvk est connue pour ne pas présenter de telles limitations (voir courbe J(V) de la cellule de référence en figure 4.11). De plus, la V_{OC} devrait être également

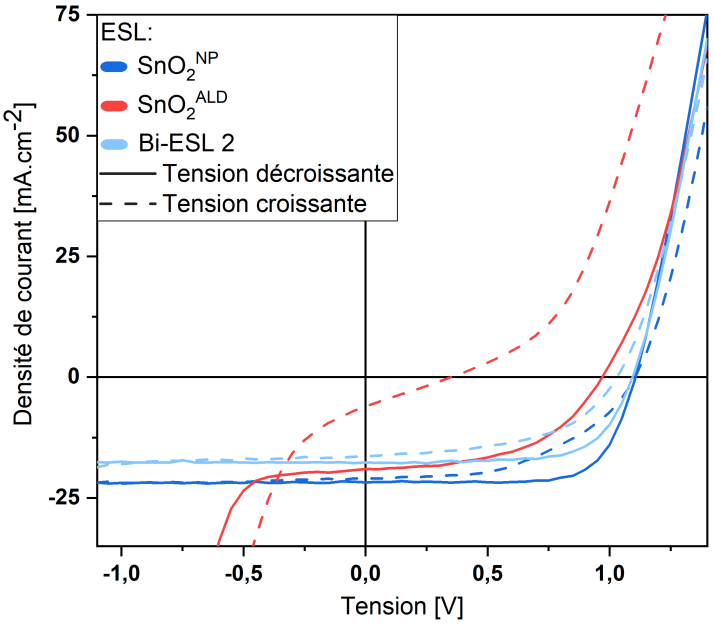

Figure 4.11. – Courbes J(V) sous illumination en balayage inverse et direct de cellules employant une bi-ESL $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$, une couche de SnO_2^{ALD} ou une couche de SnO_2^{NP} comme ESL.

Table 4.3. – Valeurs moyennes et écart-type des grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des deux populations de cellules SJ Pvk employant une bi-ESL SnO_2^{ALD}/C_{60} au comportement distinct et des cellules intégrant une ESL en C_{60}.

ESL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
SnO_2^{ALD}	18,5 ± 0,5	0,88 ± 0,1	43 ± 8	7,5 ± 3,0
SnO_2^{ALD}/C_{60} (pop. 1)	20,3 ± 0,5	0,89 ± 0,04	53 ± 5	9,6 ± 2,0
SnO_2^{ALD}/C_{60} (pop. 2)	18,8 ± 0,8	0,87 ± 0,07	47 ± 5	8,7 ± 2,5
C_{60}	20,4 ± 0.8	0,90 ± 0,04	58 ± 5	10,8 ± 2,5

impactée par une augmentation des recombinaisons non-radiatives.

4.4.3. Cas de cellules employant une ESL bi-couche SnO_2^{ALD}/ C_{60}

Afin d'étayer par d'autres éléments le fait que l'origine principale des limitations induite par le SnO_2^{ALD} soit due à sa faible sélectivité, une autre ESL bi-couche, formée de l'empilement d'une couche de 10 nm de C_{60} sur 30 nm de SnO_2^{ALD} (voir schéma en figure 4.12.c), a également été étudiée. En effet, il est couramment rapporté dans la littérature que l'emploi d'une couche de fullerène entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk permet d'améliorer les performances des cellules, notamment grâce à une extraction efficace des électrons [127, 207]. Il est aussi suggéré dans la littérature que cette couche supplémentaire puisse passiver des centres de recombinaison en surface de l'ESL [25, 207], bien qu'elle soit elle-même génératrice de recombinaisons non-radiatives du côté de la Pvk [82]. Pour évaluer l'impact de l'insertion d'une couche de C_{60} entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk sur les performances photovoltaïques, des cellules SJ Pvk intégrant une ESL bi-couche SnO_2^{ALD}/C_{60} et, pour aider l'interprétation, des cellules intégrant une ESL en C_{60} (voir schéma en figure 4.12.d) ont été fabriquées selon le procédé décrit en paragraphe 2.1.5.2, chapitre 2 et caractérisées par des mesures J(V).

L'examen de la figure 4.12.a révèle en premier lieu que l'ajout d'une couche intermédiaire de 10 nm de C_{60} entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk ne permet pas d'atteindre des performances équivalentes à celles des cellules de référence. En particulier, on remarque que l'insertion du C_{60} n'engendre aucun accroissement de la V_{OC}, qui reste égale à celle des cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} (voir tableau 4.3). Un tel résultat interroge sur la capacité passivante du C_{60} avancée par la littérature puisqu'une passivation effective de l'interface entre l'ESL et la Pvk devrait conduire à une baisse des recombinaisons non-radiatives et donc à une augmentation de V_{OC}.

Néanmoins de légères améliorations peuvent être soulignées. On s'aperçoit dans le tableau 4.3 que si l'ensemble des cellules intégrant du C_{60} bénéficient d'une légère augmentation du FF par rapport aux cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD}, cette amélioration n'est pas identique pour toutes les cellules intégrant une bi-ESL. En effet, on

peut distinguer deux populations parmi ces cellules. La première montre le plus grand accroissement du FF par rapport aux cellules intégrant une couche en SnO_2^{ALD}. Cette nette amélioration est liée ici à la réduction du courant de fuite, visible par la pente quasi-inexistante autour de $V = 0$ V pour la courbe pleine verte en figure 4.12.a et b. On voit qu'au contraire, la courbe J(V) relative à la seconde population (cas illustré par la courbe de croix vertes en figure 4.12.a et b.) présente toujours une certaine pente autour de la J_{SC}, caractéristique d'une faible résistance aux courants de fuite R_{SH}. On peut tirer des conclusions similaires de l'analyse des J_{SC} : la population 1 présente une J_{SC} nettement plus améliorée que la population 2 par rapport aux cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} comme ESL. Cette amélioration pourrait être due à une interface C_{60}/Pvk moins recombinante que l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk, bien que cela reste contradictoire avec l'absence d'amélioration de la V_{OC}. L'augmentation de la J_{SC} semble donc plus vraisemblablement due à une amélioration de la génération de porteurs dans le film de Pvk potentiellement attribuable à une optimisation des sauts d'indice optique entre l'ITO et la Pvk par l'ajout de la couche de C_{60} [208].

De plus, on note également pour la population n°1 de cellules intégrant une ESL bi-couche en SnO_2^{ALD}/C_{60} que la tension de claquage est repoussée à des valeurs de polarisation inverse supérieures à 1 V, ce qui indique un meilleur niveau de blocage des trous. Les cellules de la population n°2 ne montrent qu'une augmentation modérée de la valeur absolue de la tension de claquage, tandis que les cellules employant une ESL en C_{60} ne manifestent pas d'amélioration de ce paramètre.

Ces différences, observées pour des cellules de même structure, pourraient s'expliquer par une forte variabilité de la qualité du dépôt de C_{60}. Au vu de la faible épaisseur de matériau (10 nm) déposée par évaporation, il peut être raisonnablement envisagé que des trous soient présents dans la couche de C_{60}. Ceci permettrait un contact direct entre la Pvk et le SnO_2^{ALD} (ou l'ITO dans le cas des cellules intégrant une couche de C_{60}) et qui conduirait à retrouver les forts courants de fuite et la faible tenue aux tensions inverses propres aux cellules employant une couche de SnO_2^{ALD}. Les hystérèses visibles en figure 4.12.b ne démentent pas cette hypothèse. En effet, le comportement des cellules en balayage direct ne montre pas d'amélioration significative sauf dans le cas de la cellule employant une bi-couche SnO_2^{ALD}/C_{60} de la population n°1. Un tel comportement témoignerait alors d'un recouvrement du SnO_2^{ALD} par le C_{60}. Au contraire, le comportement des cellules employant une ESL bi-couche de la population n°2 ne présentent pas d'amélioration de l'hystérèse, ce qui témoignerait d'une contact direct entre la Pvk et le SnO_2^{ALD} via des trous dans la couche de C_{60}. Le même raisonnement, avec un contact direct ITO/Pvk cette fois, permet d'expliquer l'hystérèse observée en figure 4.12.b pour la cellule intégrant une couche de C_{60}.

Par ailleurs, l'observation de la figure 4.12.a permet de lier l'amélioration du FF, lorsque le C_{60} est employé, à la suppression de la rupture de pente bien visible pour les cellules employant une couche de SnO_2^{ALD} autour de la V_{OC}. Cela indique probablement un meilleur alignement des bandes de conduction de la Pvk et le C_{60} qu'avec le SnO_2^{ALD}, en accord avec les propriétés supérieures du C_{60} rapportées par la littérature concernant l'extraction des électrons hors de la Pvk [127, 207].

Grâce à ces caractérisations, on s'aperçoit que l'emploi du C_{60} entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk permet de réduire considérablement la problématique de barrière à l'extraction des électrons. De plus, probablement à la condition d'un recouvrement total du SnO_2^{ALD}sous-

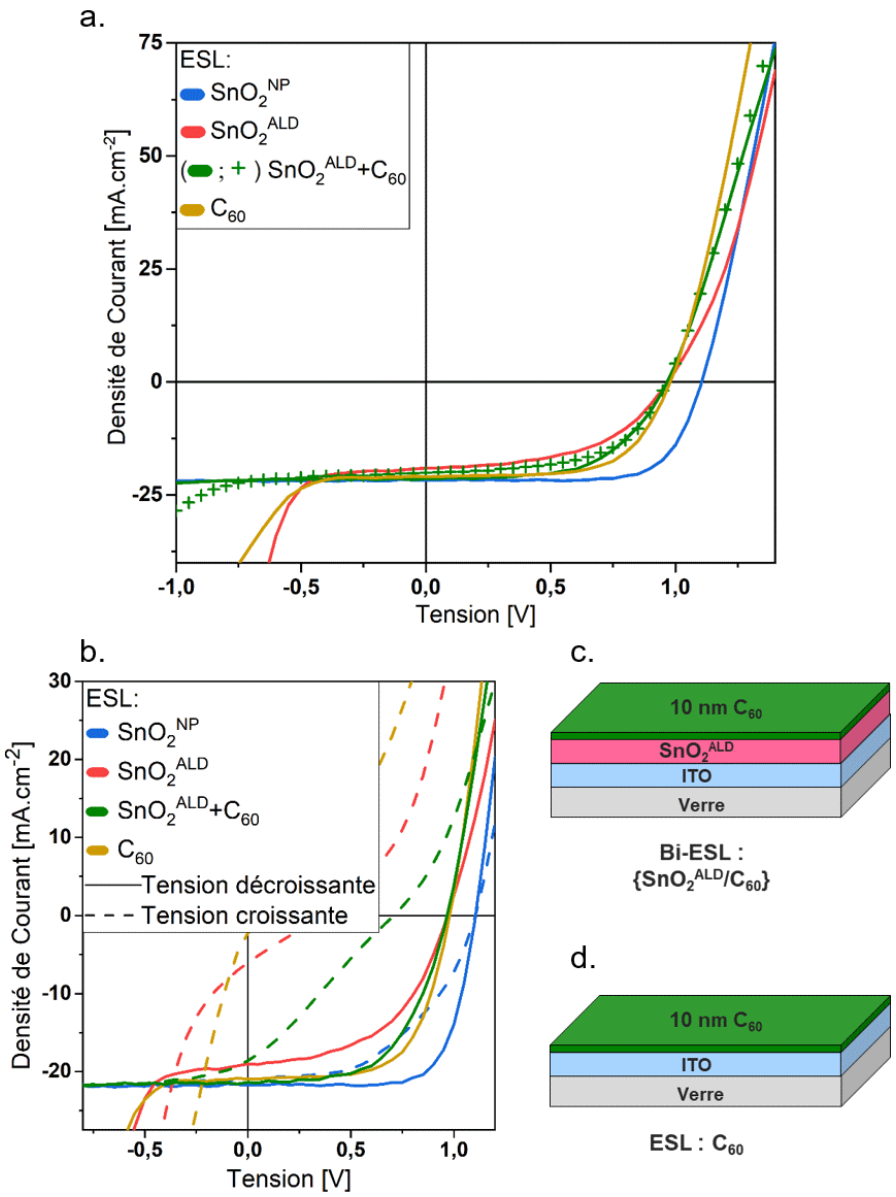

Figure 4.12. – Courbes J(V) sous illumination de cellules employant une ESL bi-couche de SnO_2^{ALD}/C_{60}, ou une ESL de C_60, de SnO_2^{ALD} ou de SnO_2^{NP} en balayage inverse sur un large intervalle de tension (a) et comparée aux courbes en balayage direct sur un intervalle de tensions plus étroit (b.).

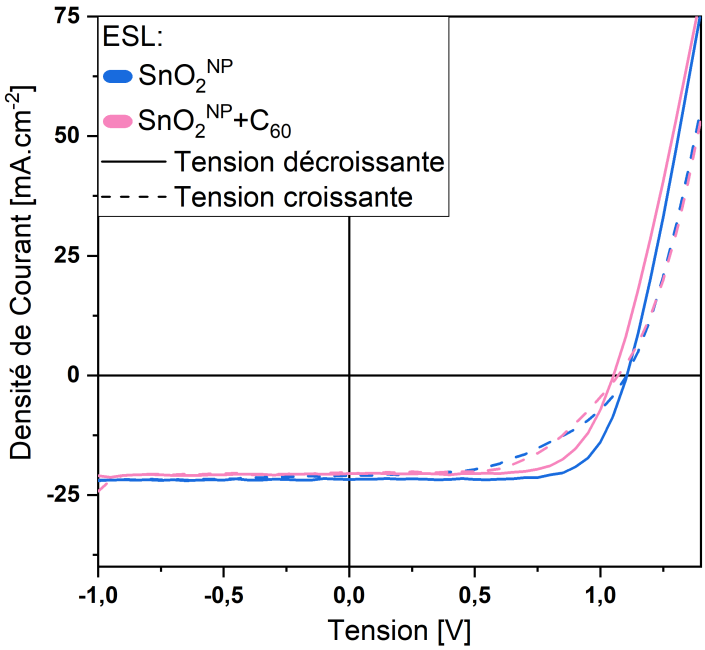

Figure 4.13. – Comparaison des courbes J(V) en balayage inverse et direct sous illumination d'une cellule SJ Pvk intégrant une ESL bi-couche SnO_2^{NP}/C_{60} avec les courbes J(V) d'une cellule de référence.

jacent, le C_{60} permet un meilleur blocage des trous et donc accroît la sélectivité des charges, ce qui diminue d'autant les phénomènes d'hystérèse. Cependant, on constate que l'interface C_{60}/Pvk est loin d'être optimale et conduit à de fortes recombinaisons non-radiatives qui limitent particulièrement la V_{OC}. On n'observe donc pas ici l'effet passivant prêté au C_{60} par certaines études dans la littérature [25, 207]. On voit ainsi en figure 4.13, où sont visibles les courbes caractéristiques en balayage inverse et direct sous illumination d'une cellule SJ Pvk intégrant une bi-couche SnO_2^{NP}/C_{60}, que l'introduction de C_{60} entre le SnO_2^{NP} et la Pvk diminue nettement la V_{OC} [3] ce qui concorde avec les conclusions récentes de Warby *et al.* [82].

3. Un léger abaissement de la J_{SC} est également visible mais parait lié à une plus faible génération dans la Pvk probablement due à l'adjonction d'une couche supplémentaire sur le trajet de la lumière.

4.5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la capacité de la couche de SnO_2^{ALD} à agir comme ESL dans les cellules à base de Pvk a pu être concrètement évaluée par la caractérisation de cellules tandem Pvk/c-Si et SJ Pvk. L'examen du comportement des cellules tandem Pvk/c-Si et SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD} a révélé de profondes limitations des performances par rapport aux cellules de référence. En particulier les cellules SJ Pvk employant une ESL en SnO_2^{ALD} ont montré une réduction majeure du FF et de la V_{OC}, en lien avec deux causes principales :

- une rupture de pente sous illumination, témoignant d'une extraction dégradée des électrons hors de la Pvk ;
- des phénomènes de recombinaisons non-radiatives importants, tels que mis en avant par l'étude du comportement de ces cellules sous obscurité, notamment sous une excitation fréquentielle.

Ces recombinaisons et l'observation d'une large hystérèse au cours des mesures J(V) pointent du doigt un probable manque de sélectivité de la couche de SnO_2^{ALD}. Cette hypothèse a été renforcée par l'analyse du comportement de cellules SJ Pvk n'intégrant pas d'ESL et intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} d'épaisseur variée. Le fait d'observer une hystérèse particulièrement plus marquée que dans le cas de référence appuie aussi l'hypothèse d'un problème d'extraction des électrons photo-générés dans la Pvk par le SnO_2^{ALD}. Cette problématique d'extraction peut être corrélée aux relativement faibles valeurs de mobilités mesurées pour ces couches [26]. Cependant la rupture de pente de la courbe J(V) indique aussi une probable barrière de potentiel entravant le passage des électrons à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk [200].

L'examen du comportement de cellules SJ Pvk employant une ESL bi-couche ayant montré que les limitations de performances induites par le SnO_2^{ALD} auraient pour principale origine son interface avec la Pvk, une étude approfondie de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk a ensuite été menée.

Les prochains chapitres seront donc dédiés pour une part à l'examen de cette interface en comparaison de celle formée par le SnO_2^{NP} et la Pvk et d'autre part à l'étude de l'impact de modifications du procédé de fabrication des couches de SnO_2^{ALD} sur leurs performances en tant qu'ESL.

Chapitre 5.

Analyse physico-chimique de l'interface SnO_2/pérovskite

Les conclusions établies au cours du chapitre précédent (chapitre 4) d'après l'examen du comportement électrique des différentes structures de cellules photovoltaïques à base de Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} pointent l'interface ESL/Pvk comme étant la région principale provoquant les limitations des performances des dispositifs. L'objectif poursuivi dans ce chapitre est d'exposer les résultats de diverses caractérisations physico-chimiques de cette interface afin d'en dégager des enseignements sur les mécanismes à l'origine des limitations renseignées au chapitre 4. Pour cela, une étude énergétique de l'interface sera menée en premier lieu. Dans un second temps, une analyse chimique de l'interface sera effectuée.

5.1. Étude énergétique de l'interface SnO_2/pérovskite

L'une des hypothèses soulevées au cours du chapitre 4 est l'existence probable d'une barrière de potentiel à la jonction des bandes de conduction de la Pvk et du SnO_2^{ALD} qui limiterait ainsi l'extraction des électrons [200]. Une telle barrière pourrait survenir dans deux cas :

- si l'affinité électronique χ, c'est-à-dire la différence entre le niveau d'énergie du vide et du minimum de la bande conduction, du SnO_2^{ALD} est inférieure à celle de la Pvk (cas schématisés en figure 5.1.a et 5.1.b) ;
- si l'affinité électronique χ du SnO_2^{ALD} est supérieure à celle de la Pvk mais que le travail de sortie ϕ du SnO_2^{ALD} est supérieur au travail de sortie de la Pvk (voir schéma en figure 5.1.d).

Seul le cas où le SnO_2^{ALD} présente un travail de sortie inférieur ou égal à celui de la Pvk mais une affinité électronique supérieure (cas schématisé en figure 5.1.c) permet une courbure des bandes favorable. Les différents cas schématisés en figure 5.1 et leur courbure de bandes correspondante peuvent être identifiés par la connaissance de la position relative des niveaux d'énergie des bandes de conduction et des positions du niveau de Fermi, c'est-à-dire le travail de sortie, pour la Pvk et le SnO_2. En outre, dès 2018, Aygüler *et al.* ont pu montrer un lien direct entre le travail de sortie du SnO_2 et l'importance de l'hystérèse [27]. Par ailleurs, Martínez-puente *et al.* ont également mis en évidence différentes corrélations entre la position du niveau maximum de la bande de valence (E_{VBM}) et le FF et donc l'efficacité de fonctionnement de cellules SJ Pvk. Ainsi, afin d'explorer l'influence des différentes positions relatives des bandes d'énergies à la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk, des caractérisations du travail de sortie et des niveaux maximaux

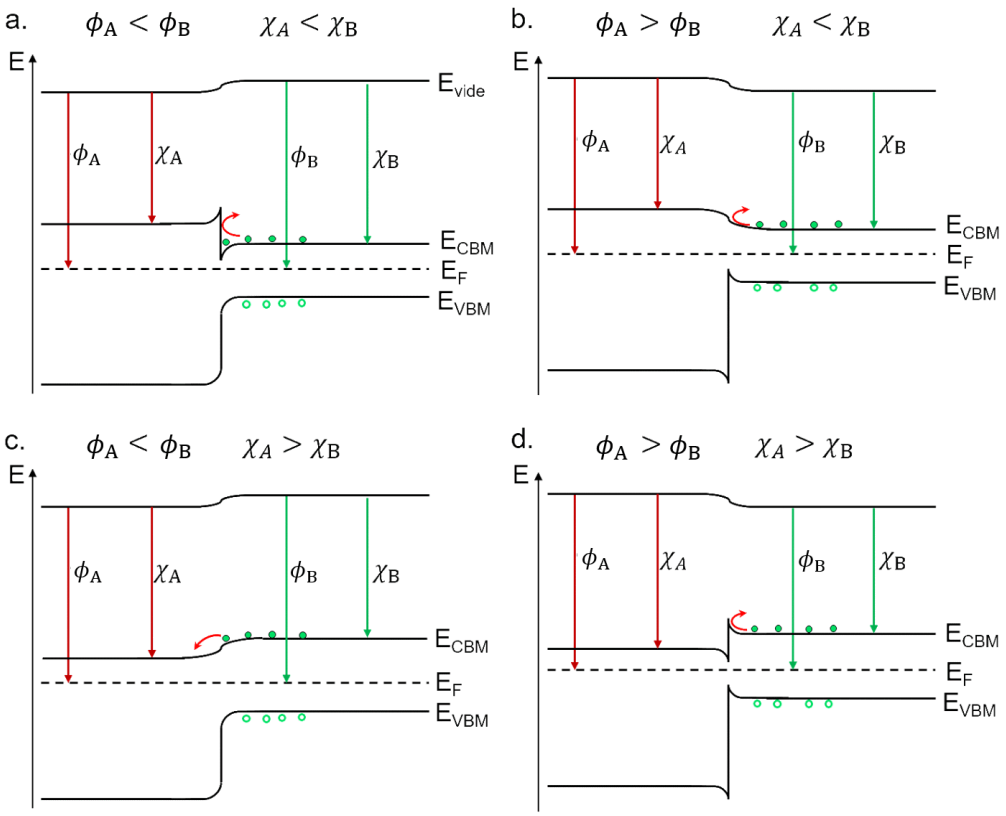

Figure 5.1. – Schéma des diagrammes d'énergies d'une hétérojonction entre un semi-conducteur A et un semi-conducteur B pour différents cas hypothétiques de valeurs de travail de sortie ϕ et d'affinité électronique χ.

de la bande de valence des films de Pvk et de SnO_2 ont été réalisées par spectroscopie photo-électronique aux rayons UV (UPS) selon le protocole détaillé en sous-partie 2.2.4.2 en chapitre 2.

5.1.1. Mesure de travail de sortie et d'énergie d'ionisation

5.1.1.1. Caractérisation par UPS de couches de SnO_2

La figure 5.2 présente les spectres UPS au niveau de la coupure du signal photo-électronique (figure 5.2.a) et au niveau de l'amorce du signal des électrons de valence (figure 5.2.b) issues de caractérisations par UPS d'échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD} et de c-Si/ITO/SnO_2^{NP} (voir procédure et choix du substrat en sous-partie 2.2.4.2, chapitre 2). L'intersection de la régression linéaire de la pente de coupure du signal photo-électronique avec la ligne de base en figure 5.2.a permet de déterminer le travail de sortie de la surface analysée via la relation :

$$\phi = h\nu - E_{\text{coupure}} \tag{5.1}$$

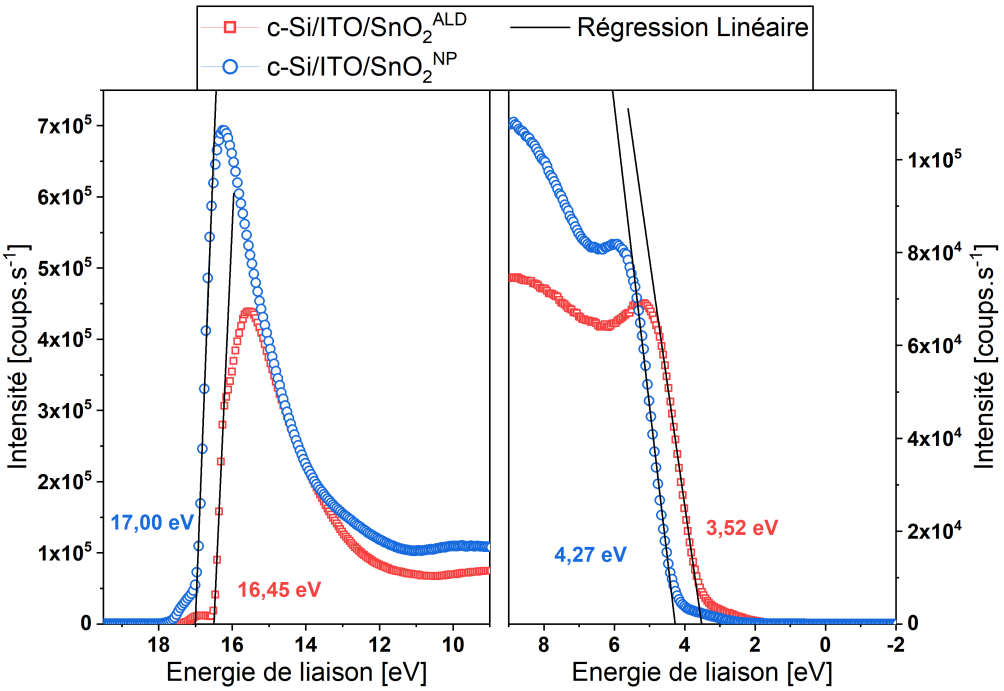

Figure 5.2. – Spectres UPS obtenus en surface d'échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD} et c-Si/ITO/SnO_2^{NP} centrés sur la région des énergies de liaison propre à la coupure (a.) et à l'amorce (b.) du signal photo-électrique.

ou $h\nu = 21{,}22$ eV est l'énergie des photons UV. On trouve donc pour le SnO_2^{ALD} un travail de sortie $\phi_{SnO_2^{ALD}} \approx 4{,}77 \pm 0{,}02$ eV contre $\phi_{SnO_2^{NP}} \approx 4{,}22 \pm 0{,}02$ eV pour le SnO_2^{NP}. Cette différence d'environ 0,48 eV est particulièrement élevée et pourrait clairement induire une différence dans le comportement que ces couches peuvent avoir en tant qu'ESL. Au regard de la littérature, il s'avère que la valeur $\phi_{SnO_2^{ALD}}$ mesurée ici est également plus élevée de quelques centaines de meV que ce qui a été rapporté par d'autres auteurs pour des couches de SnO_2^{ALD} [27,29,117,171]. Ces études et d'autres [119,126,209] soulignent cependant la variabilité du travail de sortie en fonction des conditions de dépôt ou de post-traitements.

On voit en figure 5.2.b les régressions linéaires au niveau de l'amorce du signal des photo-électrons dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne le niveau maximum d'énergie de la bande de valence E_{VBM} par rapport au niveau de Fermi. On lit ainsi $E_{VBM}^{SnO_2^{ALD}} \approx 3{,}52 \pm 0{,}02$ eV pour le SnO_2^{ALD} et $E_{VBM}^{SnO_2^{NP}} \approx 4{,}27 \pm 0{,}02$ eV pour le SnO_2^{NP}. On note ici que la différence importante de E_{VBM} selon le type de SnO_2 est probablement liée à la différence d'énergie de gap caractérisée en sous-partie 3.1.3 du chapitre 3.

Afin de corroborer ces résultats par des mesures d'une technique différente, des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD} et de verre/ITO/SnO_2^{NP} ont été caractérisés par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) (voir protocole au paragraphe 2.2.7.3.2, chapitre 2). Les travaux de sortie mesurés par cette technique, qui peuvent être consultés dans le tableau 5.1, ont des valeurs plus élevées que celles mesurées par UPS. Si un décalage du même ordre de grandeur à déjà été remarqué entre les valeurs issues de mesures UPS

Table 5.1. – Comparaison des valeurs des travaux de sortie ϕ mesurées par UPS en surface d'échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD} et de c-Si/ITO/SnO_2^{NP}avec les valeurs des travaux de sortie mesurées par KPFM sur des empilements verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/SnO_2^{NP}.

Instrument	Échantillon	ϕ [eV]	$\Delta\phi$ [eV]
UPS	c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}	$4{,}77 \pm 0{,}02$	$0{,}55 \pm 0{,}02$
	c-Si/ITO/SnO_2^{NP}	$4{,}22 \pm 0{,}02$	
KPFM	verre/ITO/SnO_2^{ALD}	$4{,}90 \pm 0{,}02$	$0{,}50 \pm 0{,}05$
	verre/ITO/SnO_2^{NP}	$4{,}40 \pm 0{,}05$	

et de mesures KPFM, les auteurs rapportent un comportement opposé (les caractérisations KPFM donnent des valeurs plus faibles) [119]. Cependant on voit que la différence entre les travaux de sortie mesurés sur SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP} $\Delta\phi \approx 0{,}50 \pm 0{,}02$ eV est du même ordre de grandeur que pour les caractérisations par UPS. L'emploi de ces deux techniques confirme donc le fait que le SnO_2^{ALD} présente un travail de sortie plus élevé de plusieurs centaines de meV que le SnO_2^{NP} de référence.

5.1.1.2. Caractérisation par UPS de couches de pérovskite

Les spectres UPS visibles en figure 5.3.a permettent d'extraire les travaux de sortie en surface d'empilements de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk. On mesure ainsi $\phi_{SnO_2^{ALD}/Pvk} \approx 4{,}12 \pm 0{,}02$ eV et $\phi_{SnO_2^{NP}/Pvk} \approx 4{,}41 \pm 0{,}02$ eV respectivement pour un film de Pvk déposé sur SnO_2^{ALD} ou sur SnO_2^{NP}. Cette différence d'environ $\Delta\phi \approx -0{,}29 \pm 0{,}02$ eV est significative et indique que le travail de la sortie mesuré en surface d'un film de Pvk est influencé par la nature de son substrat, comme cela a déjà pu être observé dans d'autres travaux [24, 119, 161].

La figure 5.3.b présente ces mêmes spectres au niveau de la région de l'amorce du signal photo-électronique. Ils sont ici tracés en échelle semi-logaritmique selon la méthode de P. Schulz *et al.*, identifiée comme étant mieux adaptée à la détermination du niveau maximum de la bande de valence [161,210]. On peut extraire de ces spectres une position du niveau maximum de la bande de valence similaire pour les deux types de film de Pvk : $E_{VBM}^{SnO_2^{ALD}/Pvk} \approx E_{VBM}^{SnO_2^{NP}/Pvk} \approx 0{,}86 \pm 0{,}01$ eV. Sachant, d'après les résultats de caractérisations optiques présentées en partie 3.2 du chapitre 3, que les films de Pvk ont une énergie de gap $E_g \approx 1{,}61$ eV, une telle valeur E_{VBM} implique un léger dopage de type N. Celui-ci est attendu en raison de l'excès de PbI_2 dans les films, connu comme ayant un effet donneur d'électrons [211].

Il peut aussi être noté en figure 5.3.b que le signal photo-électronique montre une légère pente dès le niveau de Fermi (positionné à $E_B = 0$ eV). La procédure d'extraction des données utilisée permettant d'éliminer les artefacts liés aux raies d'émissions UV satellites He I β et He I γ (voir 2.2.4.2, chapitre 2), cette pente est probablement lié

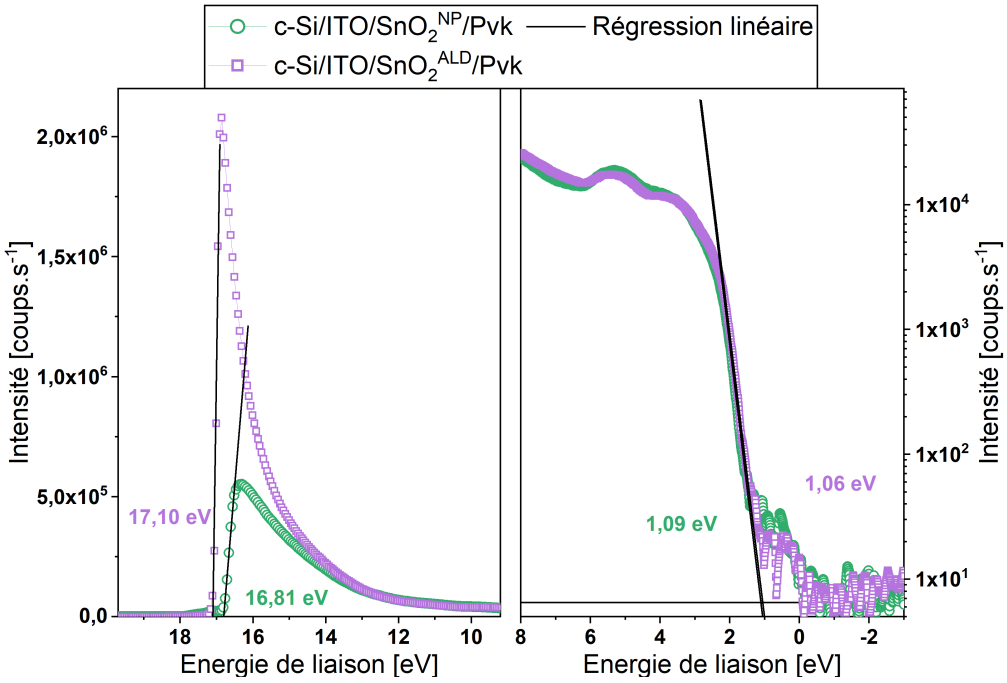

Figure 5.3. – Spectres UPS obtenus en surface d'échantillons de c-Si/ITO/ SnO_2^{ALD}/ Pvk et c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk centrés sur la région des énergies de liaison propre à la coupure (a.) et l'amorce (b.) du signal photo-électrique.

à la présence d'états pièges dans la bande interdite de la Pvk [212]. D'autres défauts intra-gap pour des énergies $E_F \leq E_B < E_{\text{CBM}}$ pourraient éventuellement être révélés par des caractérisations par spectroscopie photo-électronique inverse (IPES) [161]. Le fait que les deux types de films de Pvk présentent ce signal attribuable à des niveaux d'énergie intra-gap est en accord avec les résultats de caractérisations optiques présentés au chapitre 3 (voir figure 3.21), où les deux types de films de Pvk montrent une énergie d'Urbach équivalente. La présence de ces états pièges à des niveaux relativement profonds devraient engendrer des recombinaisons non-radiatives dans ces films. Néanmoins, la caractérisation UPS ne permettant de sonder que l'extrême surface des échantillons analysés, il se peut que ces défauts soient propres à la surface de ces films et qu'ils ne se retrouvent pas dans le volume [161].

5.1.2. Détermination de l'alignement des niveaux d'énergies à la jonction SnO_2/pérovskite

Les différentes caractérisations effectuées au cours de cette thèse ont permis de déterminer des valeurs d'énergie de gap, les travaux de sortie et des niveaux maximum de la bande de valence des couches de SnO_2 et de Pvk, qui sont toutes regroupées dans le tableau 5.2. La connaissance de ces valeurs permet de construire un diagramme d'énergie pour chaque couche étudiée. La figure 5.4 présente de tels diagrammes pour les cas des couches de SnO_2^{NP} et des films de Pvk déposés sur les deux types de SnO_2 à partir des valeurs de ϕ et E_{VBM} obtenues par UPS et des valeurs de E_g obtenues par ellipsométrie

Table 5.2. – Tableau récapitulatif des différentes valeurs de gap optique E_g, de travail de sortie ϕ et de niveau maximum de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi E_{VBM} déterminées au cours de cette thèse pour les couches de SnO_2^{ALD}, de SnO_2^{NP} et de films Pvk déposés sur chaque type de SnO_2. Les valeurs annotées d'un symbole $\star$ sont issues de mesures de spectrophotométrie. Les valeurs annotées d'un symbole † sont issues de mesures par KPFM.

	E_g [eV]	ϕ [eV]	E_{VBM} [eV]
SnO_2^{ALD}	[3,08 ; 4,20] $\pm$0,05	$4{,}77 \pm 0{,}02$ $4{,}90 \pm 0{,}05^{\dagger}$	$3{,}52 \pm 0{,}02$
SnO_2^{NP}	$4{,}42 \pm 0{,}05$ $4{,}6 \pm 0{,}1^{\star}$	$4{,}22 \pm 0{,}02$ $4{,}40 \pm 0{,}05^{\dagger}$	$4{,}27 \pm 0{,}02$
SnO_2^{ALD}/Pvk	$1{,}6 \pm 0{,}1^{\star}$	$4{,}12 \pm 0{,}02$	$1{,}06 \pm 0{,}02$
SnO_2^{NP}/Pvk	$1{,}6 \pm 0{,}1^{\star}$	$4{,}41 \pm 0{,}02$	$1{,}09 \pm 0{,}02$

(pour les SnO_2) ou spectrophotométrie (pour la Pvk). Cependant, comme il a pu être vu au chapitre 3, en sous-partie 3.1.3, plusieurs estimations du gap optiques du SnO_2^{ALD} ont pu être trouvées, sans qu'une seule puisse être discriminée parmi les autres. Quatre diagrammes d'énergie hypothétiques peuvent donc être proposés pour le SnO_2^{ALD}, ainsi que représentés en figure 5.5.

L'analyse du schéma en figure 5.5.a montre néanmoins une différence $E_F - E_{CBM} \approx -0{,}68$ eV entre le niveau de de Fermi et le niveau minimum de la bande de conduction E_{CBM}. Or, cette différence est liée à la concentration de porteurs libres majoritaires – ici les électrons – selon l'équation :

$$n = N_c e^{\frac{E_F - E_{CBM}}{k_B T}} \tag{5.2}$$

D'après les résultats de caractérisation par effet Hall sur couches de SnO_2^{ALD} tels que présentés au chapitre 3, sous-partie 3.1.4, on a une valeur mesurée $n_{exp} \approx 1{,}5 \times 10^{20}$ cm^{-3}. En se basant sur l'équation 5.2, la différence $E_F - E_{CBM}$ définie ici pour une énergie de gap du SnO_2^{ALD} de $E_g \approx 4{,}20$ eV, impliquerait alors que la densité effective d'états dans la bande de conduction N_c soit de l'ordre de 10^{32} cm^{-3}. Un tel résultat est supérieur par de nombreux ordres de grandeurs à toute valeur communément admise pour les semiconducteurs, et en particulier pour le SnO_2 [213]. Le cas représenté en figure 5.5.a peut donc être considéré comme probablement éloigné de la réalité.

Cette méthode de contrôle des diagrammes d'énergie vis-à-vis de la concentration d'électrons libres caractérisée par effet Hall ne permet pas d'éliminer les autres hypothèses. On s'aperçoit néanmoins que pour les cas représentés en figure 5.5.b et 5.5.d, le SnO_2^{ALD} serait dégénéré, avec un niveau de Fermi positionné dans la bande de conduction. On peut donc réaliser deux hypothèses de jonctions entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk.

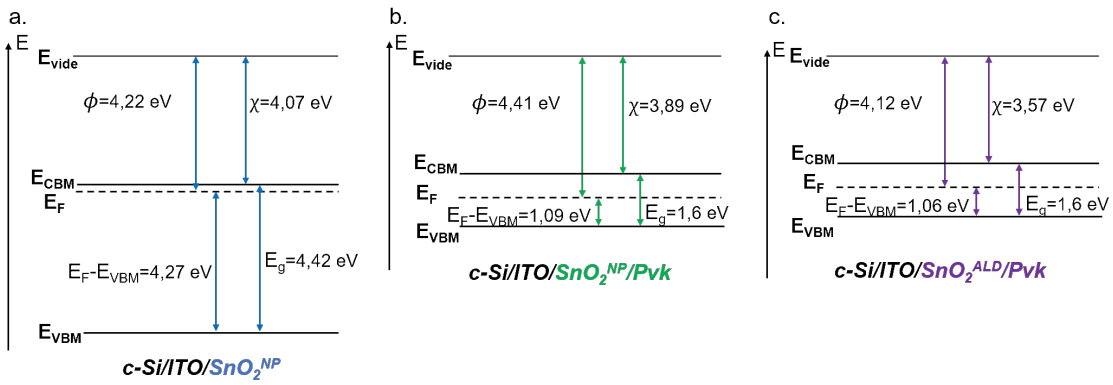

Figure 5.4. – Diagrammes d'énergie reconstruits à partir des résultats de caractérisation optique et photo-électronique pour une couche de SnO_2^{NP} (a.), de Pvk déposé sur SnO_2^{NP} (b.) et de Pvk déposé sur SnO_2^{ALD} (c.).

Selon la première, le SnO_2^{ALD} est un semiconducteur non-dégénéré avec une affinité électronique $\chi \approx 4{,}66$ eV. Une seconde hypothèse de jonction consiste quant à elle à prendre le SnO_2^{ALD} comme étant un semi-conducteur dégénéré.

On peut voir en figures 5.4 et 5.5 que les affinités électroniques calculées selon $\chi = \phi + E_F - E_{VBM} - E_g$ pour le SnO_2^{ALD} (lorsque non dégénéré) et pour le SnO_2^{NP} de référence sont strictement supérieures aux affinités calculées pour les films de Pvk déposés sur ces deux types de SnO_2. Cependant, le travail de sortie du SnO_2^{ALD} est supérieur à celui mesuré en surface d'un film de Pvk déposé sur ce même SnO_2^{ALD}, tandis que le travail de sortie mesuré pour le SnO_2^{NP} reste quant à lui inférieur à celui mesuré en surface d'un empilement c-Si/ITO/SnO_2^{NP}.

Par conséquent, alors que la jonction SnO_2^{NP}/Pvk correspond au cas décrit par le schéma en figure 5.1.c, la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk correspond quant à elle au cas schématisé en figure 5.1.d (pour un SnO_2^{ALD} considéré comme non-dégénéré). La figure 5.6 montre les schémas des différentes hypothèses de diagrammes d'énergie de ces jonctions, construits sur la base de la règle d'Anderson [214]. La comparaison des diagrammes impliquant du SnO_2^{ALD}, en figure 5.6.a et 5.6.b, avec le cas de référence schématisé en figure 5.6.c met bien en évidence une barrière de potentiel entravant l'extraction d'électrons de la bande de conduction de la Pvk vers celle du SnO_2^{ALD} qui n'existe pas pour la jonction SnO_2^{NP}/Pvk.

De plus, il se pourrait également que la courbure de bande à la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk favorise des mécanismes de recombinaisons non-radiatives. En effet, le puits de potentiel au niveau de la bande de valence de la Pvk pourrait engendrer une accumulation de trous à cette interface. Un tel phénomène, éventuellement assisté par la présence de niveaux pièges d'interface au milieu de la bande interdite tel que schématisé en figure 5.7, augmenterait significativement le taux de recombinaisons d'interface pour le contact SnO_2^{ALD}/Pvk par rapport au cas de référence SnO_2^{NP}/Pvk, et pourrait ainsi expliquer la faible sélectivité du SnO_2^{ALD}.

La technique d'UPS ne permettant de caractériser que l'extrême surface d'une couche de matériau, les valeurs de travaux de sortie déterminés ici ne correspondent pas aux

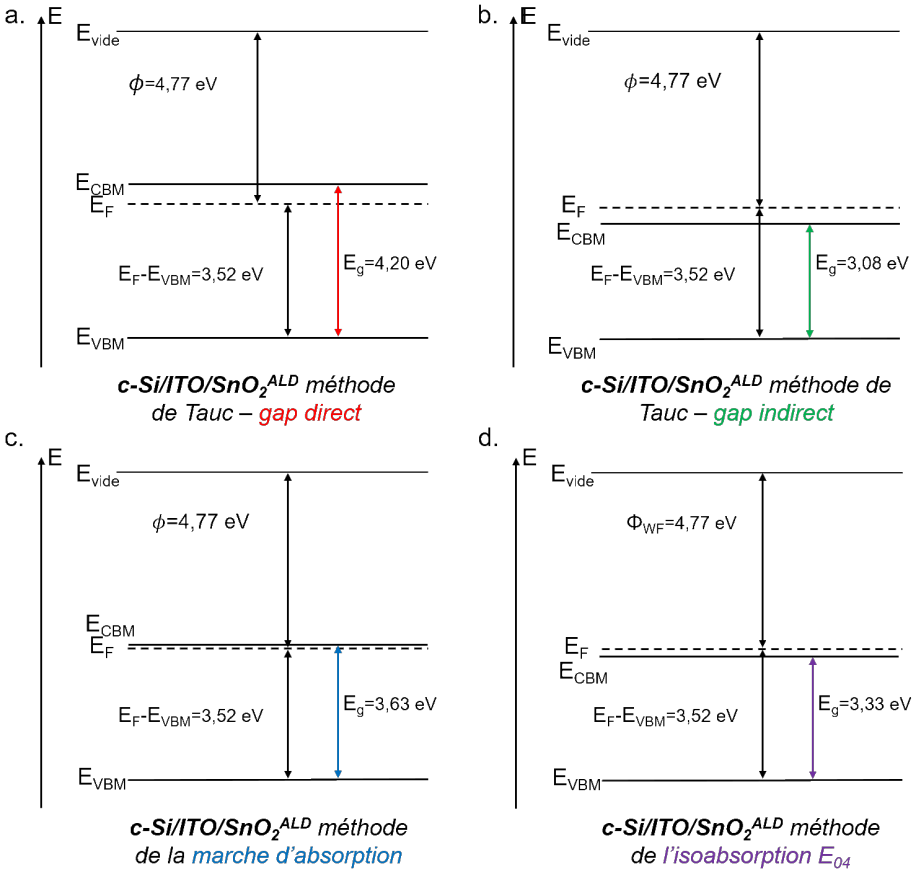

Figure 5.5. – Différentes hypothèses de diagrammes d'énergie du SnO_2^{ALD} selon les diverses méthodes d'estimation de l'énergie de gap : méthode de Tauc pour un gap direct (a.), méthode de Tauc pour un gap indirect (b.), méthode de la marche d'absorption (c.), méthode de l'isoabsorption E_{04} (d.).

travaux de sortie du matériau dans son volume [215]. La différence entre le travail de sortie mesuré pour l'extrême surface et celui du volume est théoriquement faible mais peut s'avérer particulièrement importante dans le cas d'une surface qui présente des adsorbats de nature chimique différente que celle du volume de la couche [215]. Par conséquent, les différences importantes de travaux de sortie mises en évidence notamment entre les deux types de SnO_2 pourraient être en partie induites par une chimie de surface différente. On peut potentiellement penser ici à la quantité différente d'espèces oxygénées non-liées à de l'étain mise en évidence en première partie (3.1.1) du chapitre 3.

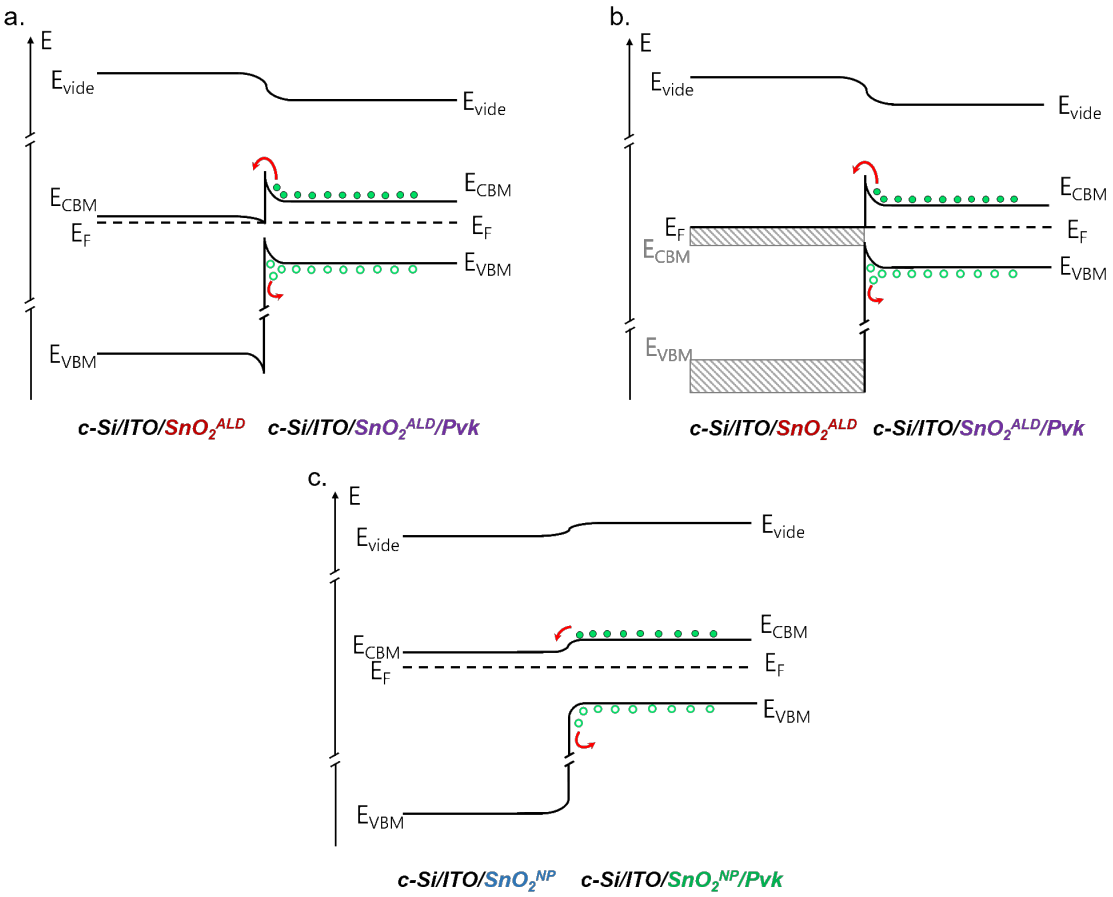

Figure 5.6. – Diagrammes d'énergie de la jonction SnO_2^{ALD}/Pvk (a.) et de la jonction SnO_2^{NP}/Pvk (b.) construits selon la règle d'Anderson à partir des valeurs de ϕ, E_{VBM} et E_g propres à chaque couche.

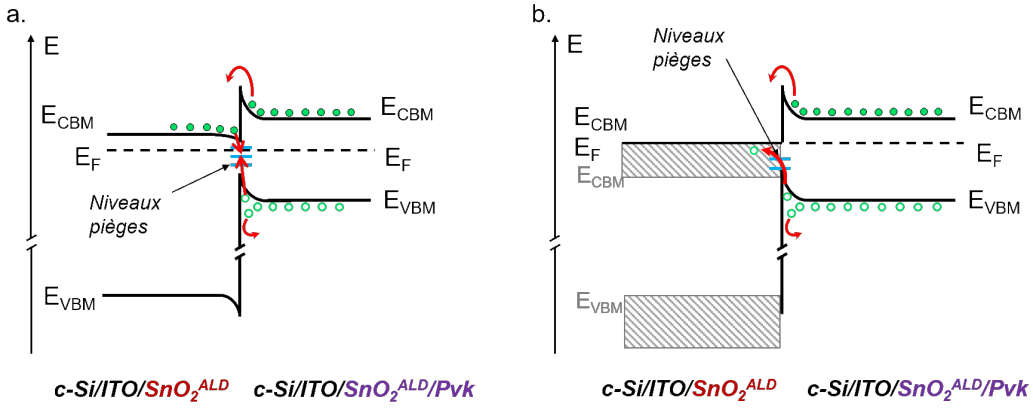

Figure 5.7. – Schéma d'un mécanisme de recombinaison non-radiative assistée par niveau piège d'interface au niveau d'une jonction SnO_2^{ALD}/Pvk, dans le cas d'un SnO_2^{ALD} non-dégénéré (a.) ou dégénéré (b.).

5.2. Étude chimique de l'interface SnO_2/pérovskite

Les conclusions tirées en première partie de ce chapitre rendent intéressant un examen de la nature chimique de l'interface SnO_2/Pvk. De même, l'hypothèse issue des résultats du chapitre 4 à propos d'une forte densité de niveaux pièges à l'interface entre le SnO_2^{ALD} et la Pvk pourrait aussi être corrélée à une différence de composition chimique par rapport à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk.

Afin d'analyser l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk et de la comparer au cas de référence SnO_2^{NP}/Pvk, la suite de ce chapitre présente tout d'abord les résultats d'examen chimique par profilage d'empilements ITO/SnO_2/Pvk par MET-EDX puis par ToF-SIMS. Dans un second temps, une analyse comparative par HAXPES de l'environnement chimique de l'interface SnO_2/Pvk est exposée.

5.2.1. Étude du profil chimique d'empilements de couches ITO/SnO_2/pérovskite

5.2.1.1. Imagerie par microscopie électronique en transmission et profil EDX

Les figures 5.8.a et 5.8.b présentent respectivement un cliché MET d'empilements de c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk. Le choix du substrat et le protocole de mesure sont détaillés en chapitre 2, paragraphe 2.2.7.2. On remarque dans les deux cas que la couche de SnO_2 semble recouvrir parfaitement l'ITO sous-jacent et ne présente pas de discontinuité qui aurait pu engendrer un contact direct entre la Pvk et l'ITO. D'autres images consultables en annexe F permettent de vérifier cette assertion sur de plus grandes dimensions.

Les profils de composition chimique issus de mesures par spectroscopie EDX sur ces mêmes échantillons (voir procédure 2.2.7.2, chapitre 2) peuvent être observés en figure 5.9. On note d'abord que l'empilement contenant du SnO_2^{NP} (figure 5.9.a) possède une interface SnO_2/Pvk bien moins nette que pour l'empilement avec du SnO_2^{ALD} (figure 5.9.b). En effet, l'évolution des concentrations se fait sur une plus grande profondeur dans

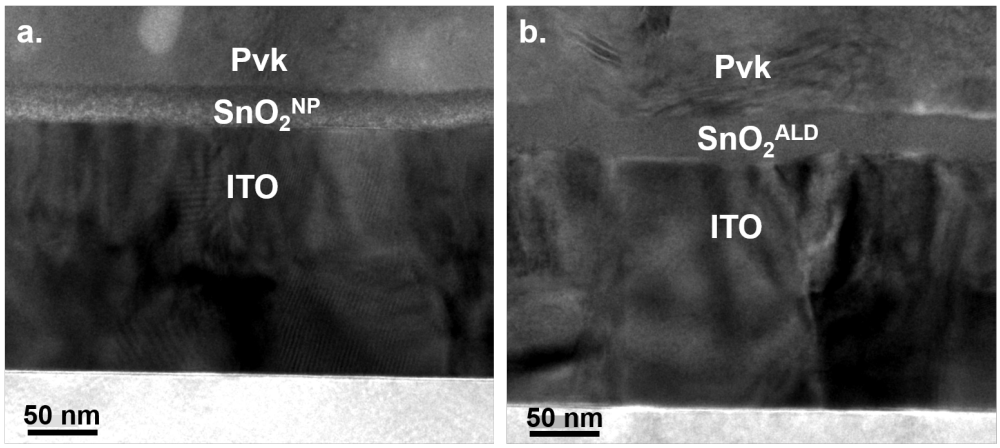

Figure 5.8. – Images MET en vue de coupe d'un empilement de c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk (a.) et de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk (b.).

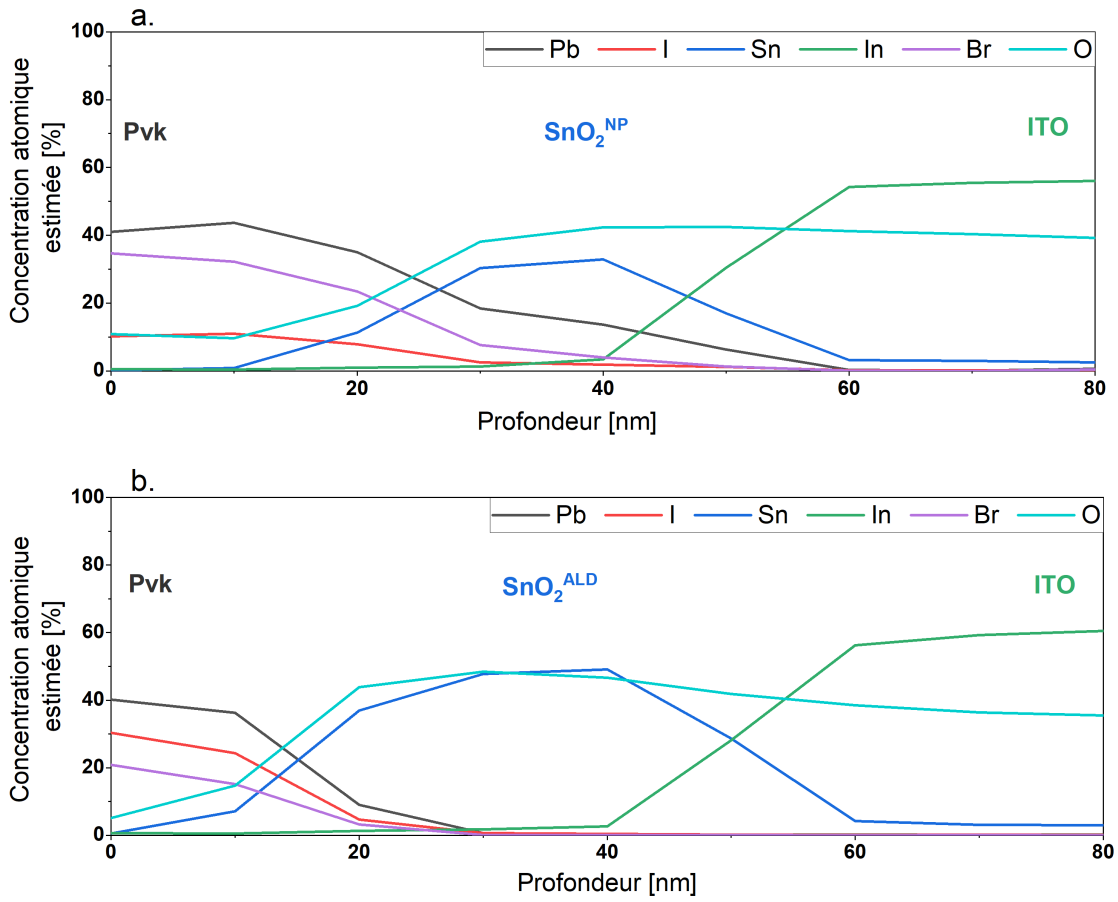

Figure 5.9. – Profils de concentration atomique estimée issus de mesures par spectroscopie EDX sur un échantillon de c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk (a) et un échantillon de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk (b).

le cas du SnO_2^{NP} (environ 20 nm) par rapport à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk (environ 10 nm). Mais surtout, on remarque qu'une quantité non-négligeable d'éléments constitutifs de la Pvk sont présents dans toute l'épaisseur de la couche de SnO_2^{NP}. Ce résultat ne se retrouve pas dans le cas du SnO_2^{ALD} [1].

Ces résultats révèlent donc une pénétration des éléments du film de Pvk au sein de la couche de SnO_2^{NP}, probablement entre les nano-particules de SnO_2. Ceci confirme la nano-porosité de cette couche telle que le laissait supposer son faible indice optique (voir 3.1.3, chapitre 3). En outre, dans la limite de la sensibilité de cette technique, ces résultats soulignent une certaine imperméabilité de la couche de SnO_2^{ALD}, comme attendu du fait de la densité de cette couche révélée par son indice optique n (voir sous-partie 3.1.3.2, chapitre 3).

1. On peut noter en figure 5.9 une incohérence sur les rapports des concentrations d'éléments I et Br dans les films de Pvk. Le gap optique d'environ $E_g \approx 1{,}61 \pm 0{,}05$ eV déterminé en sous-partie 3.2 du chapitre 3 assure, du moins pour la phase active au sein des films de Pvk, un rapport de concentration $\frac{[I]}{[Br]} \approx \frac{83}{17}$, identique au rapport mis en solution avant dépôt. Les rapports $\frac{[I]}{[Br]}$ incohérents visibles en figure 5.9 pourraient provenir d'un artefact de mesure associé à la faible précision de la mesure EDX.

Bien que la structure exacte de la phase de matériau Pvk qui s'infiltre au sein de la couche de SnO_2^{NP} ne soit pas identifiée, cette interpénétration pourrait engendrer un fort accroissement de la surface de contact entre l'ESL et le photo-absorbeur [2]. On peut alors s'interroger sur l'impact d'un tel accroissement de surface de contact sur le comportement en dispositif. Les cellules SJ Pvk mésoporeuses utilisent une ESL en TiO_2 mésoporeuse afin d'améliorer l'extraction des électrons hors de la Pvk justement en bénéficiant d'une aire effective de contact TiO_2/Pvk étendue [216]. Éventuellement, l'interpénétration de Pvk dans le SnO_2^{NP} pourrait donc bénéficier aux cellules SJ Pvk de référence étudiées ici. En revanche, les cellules intégrant du SnO_2^{ALD} ne bénéficieraient pas de cet avantage, ce qui viendrait exacerber le problème d'extraction dû à la barrière de potentiel mise en évidence dans la première partie de ce chapitre (partie 5.1). Cependant, si l'interface ESL/Pvk est fortement défectueuse, il est raisonnable de penser qu'un accroissement de l'aire de contact ESL/Pvk conduirait à une forte augmentation des pertes par recombinaisons non-radiatives. Dans le cas qui nous intéresse ici, on a pu voir en sous-partie 4.4 du chapitre 4 l'impact d'une aire de contact SnO_2^{ALD}/Pvk étendue grâce au dépôt d'une couche ultra-mince de SnO_2^{ALD} sur SnO_2^{NP}. En particulier, la chimie propre au SnO_2^{ALD} étant potentiellement défectueuse et induisant, comme on l'a vu, une barrière de potentiel à l'extraction (voir sous-partie 5.1.2), les cellules SJ Pvk intégrant une bi-couche $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$ comme ESL ont toujours des performances très limitées. Cependant, ces cellules présentent également une hystérèse moins prononcée que les cellules usant d'une ESL mono-couche en SnO_2^{ALD}, ce qui pourrait être attribuable à une amélioration de l'extraction des électrons à l'interface $\{SnO_2^{ALD}/SnO_2^{NP}\}$/Pvk liée à une plus grande surface effective de contact.

5.2.1.2. Analyse de composition par profil ToF-SIMS

Afin d'analyser plus avant l'évolution de la présence d'éléments de la Pvk le long du profil de profondeur des films de Pvk, de SnO_2 et de leurs interfaces, des analyses en profil par ToF-SIMS ont été réalisées sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk. Les profils d'intensité issus des spectres ToF-SIMS sur ces échantillons respectivement visibles en figures 5.10.a et 5.10.b sont représentés en échelle semi-logarithmique. Bien que cette représentation soit courante dans la littérature [217, 218], la superposition des nombreux profils propres à différents fragments rend complexe l'analyse du signal. En effet, il est utile de rappeler que les effets de matrice empêchent tout lien direct entre l'intensité du signal d'un fragment et sa concentration dans la couche (se référer à la présentation de cette technique de caractérisation en chapitre 2, paragraphe 2.2.5) [217]. Cela proscrit d'autant toute analyse comparative des intensités entre les différents fragments. Les éléments informatifs sont en revanche les différentes variations de pente de l'intensité d'un fragment au cours du profil. Afin de mieux visualiser celles-ci simultanément pour l'ensemble des fragments considérés, ces profils ont été retracés en normalisant leur intensité entre 0 et 1. Les profils normés sont ainsi visibles en figure 5.11.a pour l'empilement verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et 5.11.b pour l'empilement verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk.

Comme pour les analyses MET-EDX, il y a bien un comportement différent selon le

2. En considérant des nanoparticules de 7,5 nm de rayon, on multiplie par environ 12 la surface de contact entre l'ESL et le photo-absorbeur par rapport à un contact plan.

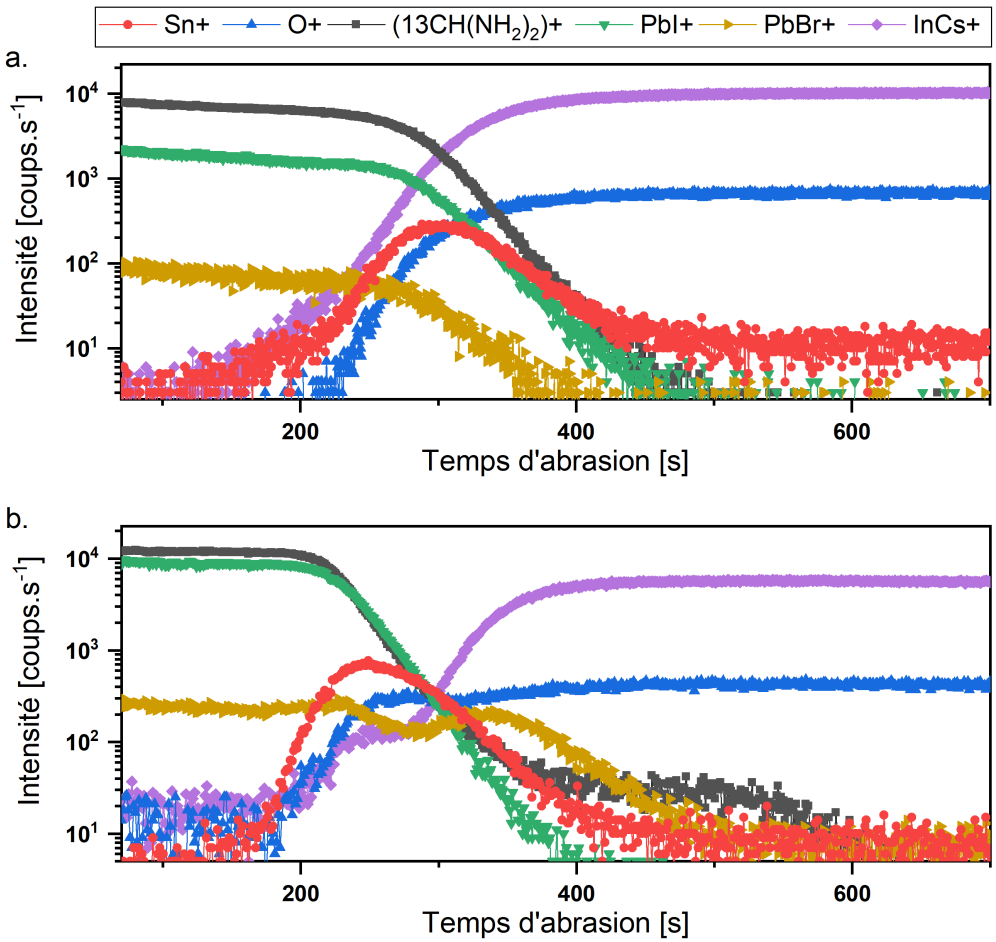

Figure 5.10. – Profils en échelle semi-logarithmique d'intensité de détection de fragments ionisés par abrasion en fonction du temps de gravure issus de mesures ToF-SIMS sur empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk (a.) et de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk (b.).

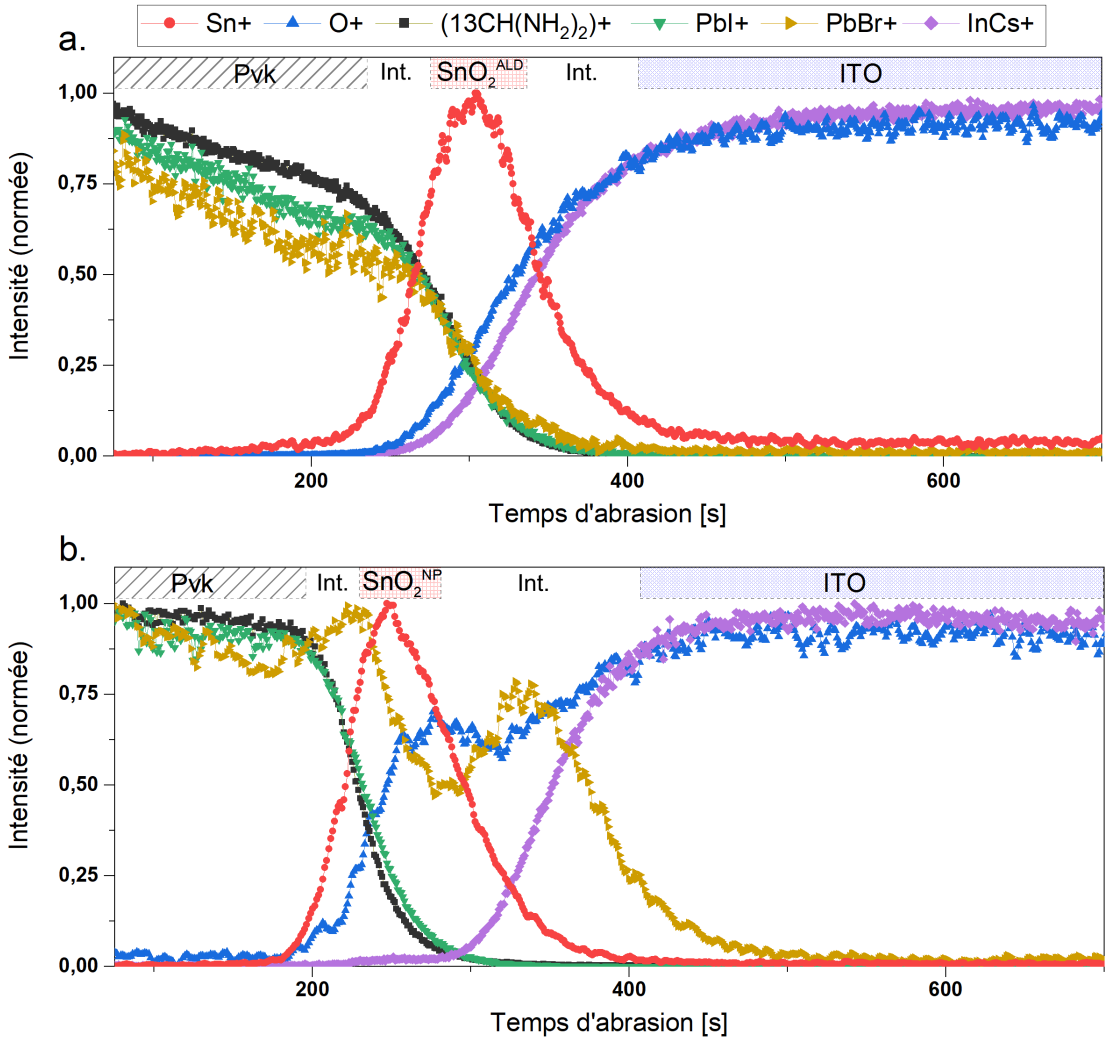

Figure 5.11. – Profils d'intensité de détection de fragments ionisés par abrasion en fonction du temps de gravure issus de mesures ToF-SIMS sur empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk (a.) et de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk (b.). Les en-têtes concernant la couche de matériau sondée sur un certain intervalle de temps de gravure sont données à titre indicatif. Les abréviations *Int.* dénotent les zones d'interfaces.

type d'empilement. L'analyse par ToF-SIMS de fragments ioniques sélectionnés apporte ici un éclairage sur la répartition des éléments de la Pvk le long de la profondeur des empilements. On remarque ainsi dans le volume de la Pvk (c'est-à-dire avant l'amorce du signal des cations Sn^+) que la quantité de signal des fragments propres à la Pvk diminue avec la profondeur dans le cas du film déposé sur SnO_2^{ALD} (figure 5.11.a) tandis qu'elle reste stable pour le film déposé sur SnO_2^{NP} (figure 5.11.b). Bien qu'un tel phénomène puisse être lié à un artefact de mesure [218], le fait qu'il ne soit observé que dans un seul cas pointerait plutôt une différence de répartition des éléments dans la profondeur du film en fonction du substrat.

On note sur la figure 5.11.a d'après l'observation des variations de chaque profil en fonction du temps de gravure qu'il ne semble pas y avoir de pénétration d'éléments de Pvk dans le SnO_2^{ALD} (rupture de pente pour les fragments relatifs à la Pvk au niveau de l'amorce du signal des ions Sn^+), ce qui confirme les observations faites en MET-EDX, figure 5.9. On remarque ensuite un décalage significatif entre l'amorce du signal des ions O^+ et des ions Sn^+. Les variations du signal des espèces O^+ semblent plus en phase avec celles des fragments $InCs^+$. Cela semble indiquer un profond manque d'oxygène (voire une absence d'oxygène) dans la partie supérieure des couches de SnO_2^{ALD} ou du moins à l'interface avec la Pvk. Un tel résultat est particulièrement inattendu au vu des caractérisations par MET-EDX sur des empilements similaires. De même, à première vue, les caractérisations HAXPES sur les couches de SnO_2^{ALD} ne laissaient pas non plus présager un tel résultat (voir sous-partie 3.1.1, chapitre 3). Cependant, les effets de matrices propres à chaque environnement chimique (Pvk, SnO_2^{ALD} puis ITO) et aux changements entre ces environnements (Pvk $\rightarrow$ SnO_2^{ALD} et SnO_2^{ALD} $\rightarrow$ ITO), associés à la faible épaisseur du SnO_2^{ALD} pourraient rendre difficile l'analyse du signal relatif aux espèces O^+ (voir l'équation 2.14,chapitre 2). De nouvelles caractérisations seraient nécessaires pour corroborer ce résultat et l'analyser plus avant.

Ce manque d'oxygène ne se retrouve pas dans le SnO_2^{NP}, puisqu'on peut voir en figure 5.11.b que l'amorce du signal des ions O^+ correspond bien à celui des ions Sn^+. En revanche, on observe un découplage des profils relatifs aux fragments organiques $(13CH(NH_2)_2)^+$ et iodés PbI^+ par rapport au profil des fragments de $PbBr^+$ au niveau de l'interface SnO_2^{NP}/Pvk. Tandis que le signal des deux premiers types de fragments décroit franchement, le signal des fragments de $PbBr^+$ tend à s'intensifier à l'interface avec le SnO_2^{NP}. En outre, après une baisse d'intensité dans le SnO_2^{NP}, le signal de $PbBr^+$ s'accroit à nouveau nettement à l'interface ITO/SnO_2^{NP}. Il semblerait ainsi qu'une zone riche en $PbBr_2$, ou du moins en une certaine phase à base de $-$PbBr, se forme à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk mais aussi à l'interface ITO/SnO_2^{NP}. L'intensité décroissante mais relativement élevée du signal des fragments $PbBr^+$ au sein même de la couche de SnO_2^{NP} confirme la pénétration de la phase d'espèces $-$PbBr. Aucune observation de la sorte n'est faite pour l'empilement verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk, pour lequel aucun des fragments analysés ici ne pénètre la couche de SnO_2^{ALD}.

Ainsi, les caractérisations ToF-SIMS ont mis en lumière un éventuel manque d'oxygène dans les couches de SnO_2^{ALD}, qui semble contredire les résultats de caractérisations précédentes et reste donc à modérer. On peut toutefois se demander si le dépôt de Pvk influence la nature chimique du SnO_2^{ALD}.

De plus, les caractérisations ToF-SIMS révèlent que la phase Pvk ne pénètre pas en tant que telle dans le SnO_2^{NP}. En effet, seule une phase basée sur des espèces $-$PbBr

infiltre le SnO_2^{NP}. De plus, cette phase tend à s'accumuler à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk mais aussi à l'interface ITO/SnO_2^{NP} après avoir traversé la couche nano-poreuse. Les implications d'une telle pénétration de la phase riche en −PbBr, ou de l'absence de celle-ci, sur le comportement en cellule photovoltaïque ne peuvent être déterminées sans de plus amples investigations. Néanmoins, au regard des analyses conduites au chapitre précédent (chapitre 4), il est possible d'affirmer que l'infiltration de cette phase de −PbBr n'engendre pas de défaillance significative des performances. Une hypothèse à étudier pourrait être de savoir si cette phase a un effet *passivant* qui réduirait les recombinaisons non-radiatives d'interface.

5.2.2. Analyse de l'environnement chimique de l'interface SnO_2/pérovskite

Afin d'acquérir une information sur l'environnement chimique à l'interface en terme de liaison chimique à ajouter à l'information de présence de tel ou tel élément fournie par les résultats de ToF-SIMS, une caractérisation par HAXPES en profilage a été réalisée sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk. Le protocole expérimental, détaillé au paragraphe 2.2.4.1 en chapitre 2, a été développé pour qu'après avoir partiellement gravé le film de Pvk sus-jacent, la profondeur d'analyse propre à l'HAXPES [3] permette de sonder l'interface SnO_2/Pvk encore *enterrée*. Ainsi, en conservant une dizaine de nanomètres de Pvk au-dessus de l'interface, on peut espérer que son environnement chimique reste intact face aux dégâts causés par le faisceau d'abrasion. Il est en effet connu que la gravure ionique Ar^+ peut entraîner une réduction du degré d'oxydation [161].

L'analyse des spectres HAXPES obtenus à différents temps de gravure a permis d'identifier que l'interface pouvait être sondée entre 7 et 8 minutes de gravure. En effet, on peut observer en figure 5.12.a que pour les deux empilements verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk le signal des photo-électrons extraits de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ n'est pas détecté après 6 minutes de gravure mais qu'un faible pic s'élève après 7 minutes de gravure. Sur la figure 5.12.b où sont présentés les spectres HAXPES relatifs à l'orbitale O 1s, le signal des photo-électrons extraits de cette orbitale, en absolu moins intense que celui de l'orbitale Sn 2p, n'est détecté avec certitude qu'après 8 minutes de gravure. Après 7 minutes de gravure, on peut constater une légère élévation du signal, mais il reste difficile en l'état de dire si cela est dû au bruit de mesure ou bien à la présence d'espèces oxygénées.

La figure 5.13 présente donc la somme des différentes contributions déconvoluées du signal des photo-électrons au niveau de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ après 7 minutes et après 8 minutes d'abrasion ionique pour un empilement de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk. Contrairement au cas de référence, on observe dans le cas de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk une contribution aux faibles énergies, autour de $E_B \approx 3\ 928{,}9 \pm 0{,}5$ eV, qui vient épauler le pic principal centré autour de $E_B \approx 3\ 930{,}5 \pm 0{,}5$ eV. La position en énergie de ce dernier est cohérente avec les résultats présentés au chapitre 3 (voir sous-partie 3.1.1). On détecte aussi après 8 minutes de gravure une éventuelle troisième contribution au signal total, qui viendrait épauler le pic principal au hautes énergies vers $E_B \approx 3\ 933{,}1 \pm 0{,}5$ eV. Ceci indique premièrement que pour le SnO_2^{ALD}, les atomes Sn

3. De 10 nm à 30 nm lorsque la ligne $K\alpha$ d'énergie $h\nu \approx 5\ 414{,}8$ eV d'une source Cr

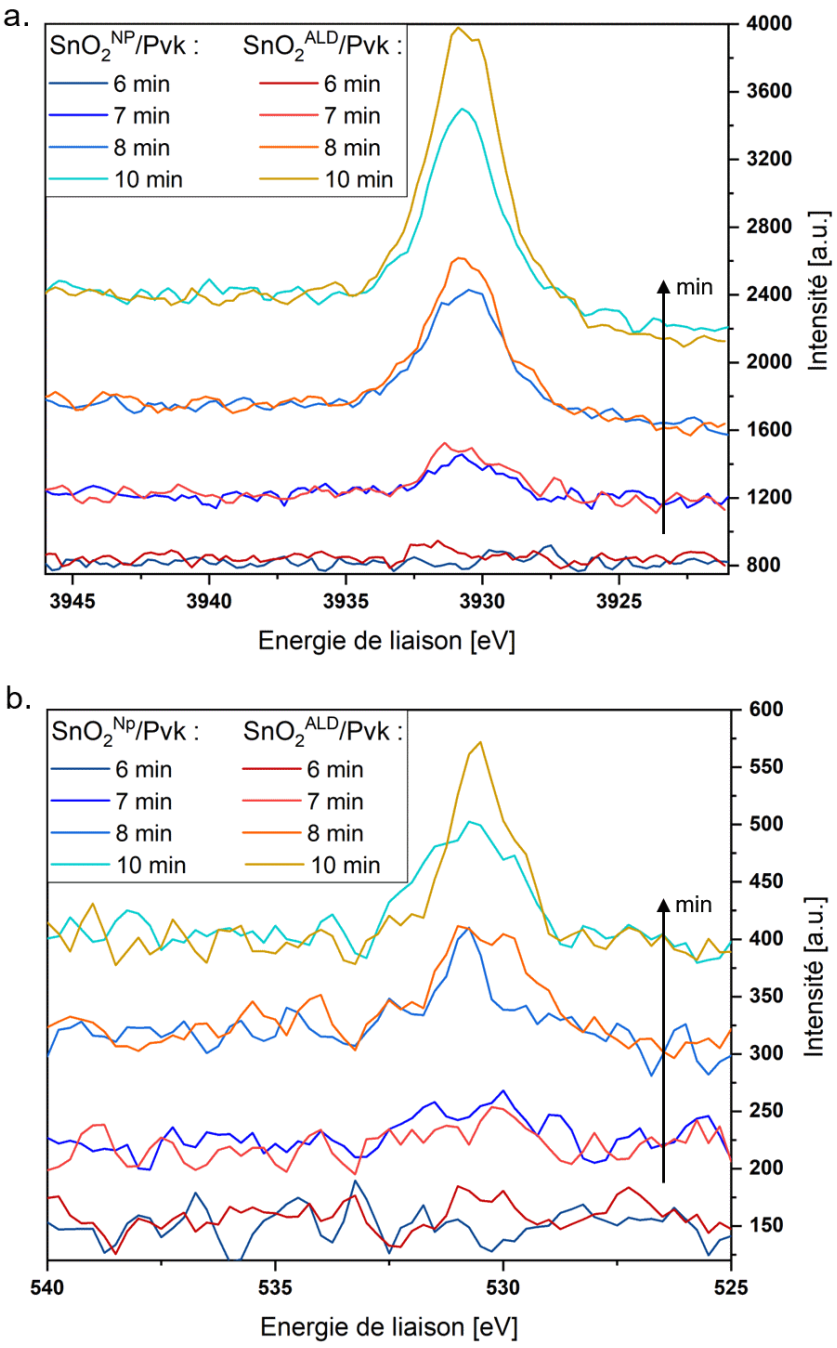

Figure 5.12. – Spectres HAXPES au niveau des énergies de liaisons de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ (a.) et de l'orbitale O 1s (b.) obtenus sur échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk après 6 minutes, 7 minutes, 8 minutes et 10 minutes de gravure par faisceau d'ions Ar^+.

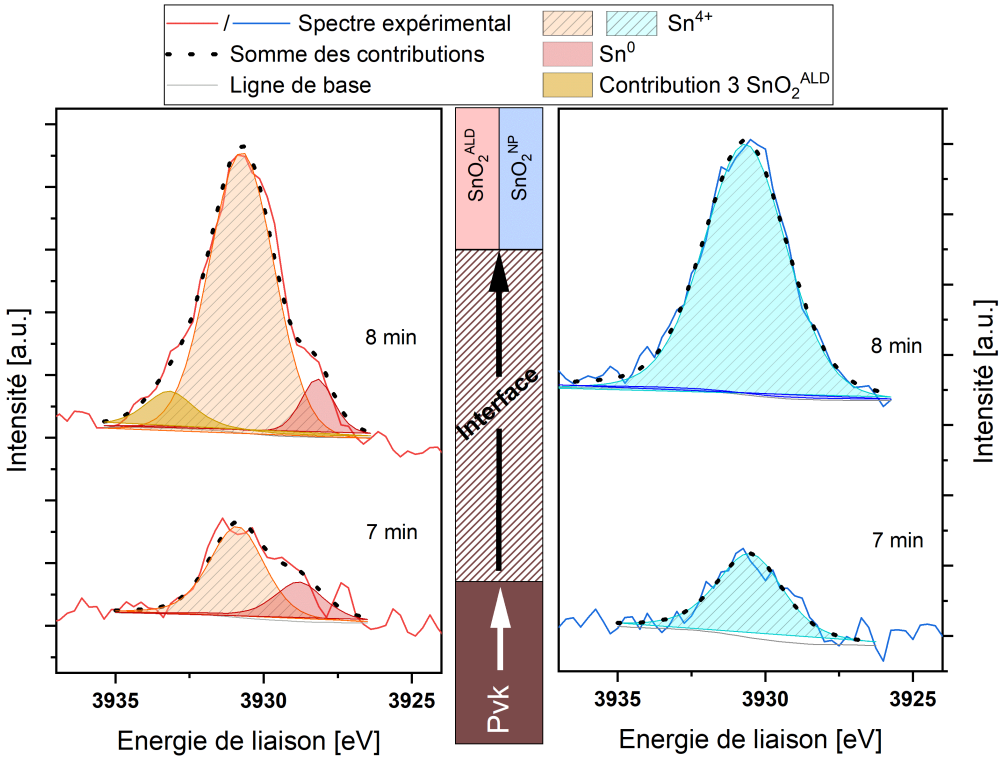

Figure 5.13. – Somme des différentes contributions des spectres HAXPES obtenus après 7 minutes et 8 minutes d'abrasion par faisceau d'ions Ar^+ de l'orbitale Sn $2p_{3/2}$ pour des empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk.

à l'interface avec la Pvk n'ont pas tous le même environnement chimique.

Plus précisément, la contribution à $E_B \approx 3\,928{,}9 \pm 0{,}5$ eV correspond d'après plusieurs études à de l'étain métallique, de degré d'oxydation 0 [168, 219]. Un tel résultat atteste de l'un des trois phénomènes suivants :

- Une réduction est induite par la mesure ;
- le SnO_2^{ALD} présente nativement de l'étain métallique en extrême surface ;
- ou alors la formation du film de Pvk sur le SnO_2^{ALD} induit une réduction des atomes d'étain en surface.

Concernant la première hypohtèse, plusieurs éléments permettent ici d'argumenter contre la réduction éventuelle du SnO_2^{ALD} lors de la mesure. En premier lieu, s'il est en effet rapporté que l'énergie des rayons X en HAXPES peut parfois engendrer une réduction des éléments dans les matériaux Pvk [196], Fondell *et al.* ne détectent pas de réduction du Sn dans leur étude HAXPES sur différents composés à base d'étain (dont SnO_2) [168]. Il en va de même pour les analyses HAXPES des films de SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP} réalisées durant ces travaux et présentées au chapitre 3 (sous-partie 3.1.1). On pourrait également se demander si l'abrasion ionique, qui est elle bien connue pour son caractère réducteur [197, 220], ne pourrait pas induire une réduction dans le volume, en profondeur sous la surface. Un tel phénomène impacterait alors en effet les zones

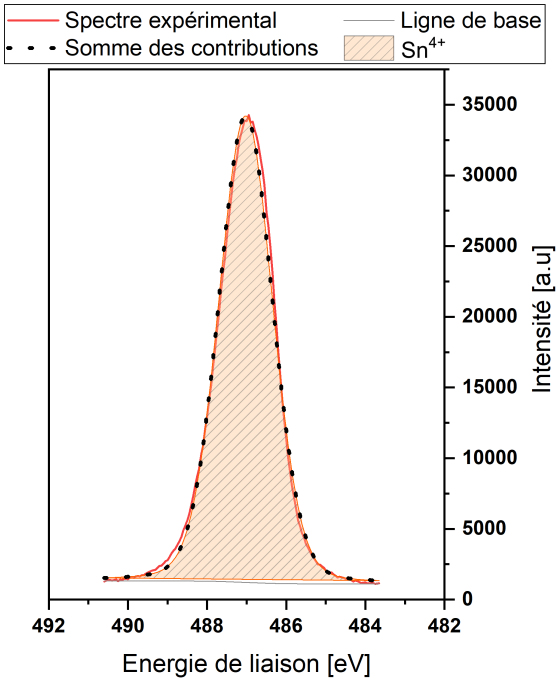

Figure 5.14. – Spectre XPS centré sur la région des énergies de liaison de l'orbitale Sn $3d_{5/2}$ obtenu sur un échantillon de verre/ITO/SnO_2^{ALD}.

enterrées sondées par l'HAXPES qui n'ont pourtant pas encore interagi avec le faisceau ionique. Néanmoins, le fait de ne pas observer de Sn^0 à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk semble pouvoir confirmer que l'effet réducteur du faisceau Ar^+ n'intervient pas si profondément.

Dans le but d'infirmer l'une des deux hypothèses restantes, la figure 5.14 permet d'examiner le spectre obtenu par XPS en surface d'une couche de SnO_2^{ALD}. En effet, contrairement à l'HAXPES, la profondeur de pénétration des rayons X n'est que de quelques nanomètres (voir paragraphe 2.2.4.1, chapitre 2). Cependant on ne voit sur la figure 5.14 qu'une seule contribution pour le pic du signal des photo-électrons de l'orbitale Sn $3d_{5/2}$. Celle-ci est centrée autour de $E_B \approx 487{,}0 \pm 0{,}1$ eV, ce qui correspond tout à fait à de l'étain de degré d'oxydation IV [168]. Il n'y a donc pas d'étain métallique détecté en surface des couches de SnO_2^{ALD} avant dépôt de Pvk.

La troisième contribution au signal après 8 minutes de gravure qui s'élève autour de $E_B \approx 3\,933{,}1 \pm 0{,}5$ eV dans le cas du SnO_2^{ALD} est plus difficilement identifiable. En effet, les oxydes d'étain sont censés induire les plus fortes énergies de liaison pour les électrons des orbitales du Sn [168]. Les quatre électrons de valence du Sn et les six électrons de valence de l'oxygène font du SnO_2 la structure où le Sn a le degré d'oxydation le plus élevé (IV). Par conséquent l'éventualité d'un artefact de mesure non identifié n'est pas à exclure.

Les différentes contributions déconvoluées des spectres de l'orbitale O 1s issus de mesures HAXPES sur les mêmes empilements verre/ITO/ SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/ SnO_2^{NP}/Pvk, visibles en figure 5.15, ne contredisent pas l'hypothèse d'une réduction du SnO_2^{ALD} à l'interface avec la Pvk. On observe qu'après 7 minutes de gravure ionique,

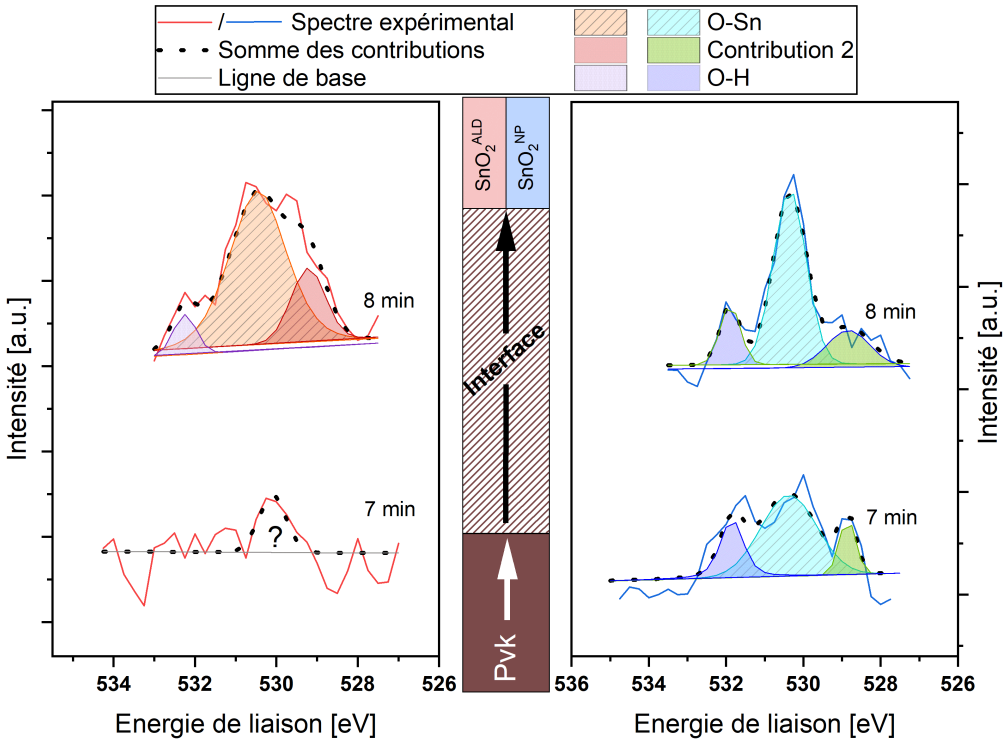

Figure 5.15. – Somme des différentes contributions des spectres HAXPES obtenus après 7 minutes et 8 minutes d'abrasion par faisceau d'ions Ar^+ de l'orbitale O 1s pour des empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et verre/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk.

le signal des atomes O est quasi inexistant à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk, comme suspecté avec la figure 5.13. L'analyse par interpolation des spectres de l'interface SnO_2^{NP}/Pvk a en revanche permis d'identifier un pic potentiellement issu de trois contributions après 7 minutes d'abrasion. Cela tend à confirmer la déficience en O à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk.

Après 1 minute supplémentaire de gravure, le signal des photo-électrons de l'orbitale O 1s est visible pour les deux types d'échantillons. Dans les deux cas l'interpolation du signal total indique plusieurs contributions. On retrouve comme précédemment (voir sous-partie 3.1.1, chapitre 3) un premier épaulement aux hautes énergies, autour de $E_B \approx 531{,}9 \pm 0{,}5$ eV qui correspond probablement à des espèces hydrogénées, notamment des groupes hydroxyles $-$OH [16, 28, 169–171]. La contribution principale, autour de $E_B \approx 530{,}4 \pm 0{,}5$ eV correspond aux atomes O liés aux atomes Sn. Enfin, un troisième pic est noté aux faibles énergies, autour de $E_B \approx 529{,}0 \pm 0{,}5$ eV. Ce pic apparaît plus important dans le cas du SnO_2^{ALD} que dans celui du SnO_2^{NP}. L'apparition d'un tel pic à des énergies de liaisons inférieures à celles propres au SnO_2 est intéressant et pourrait correspondre à un autre oxyde métallique [221,222], notamment un oxyde de plomb PbO ou PbO_2 [223].

Ceci pourrait corroborer l'hypothèse d'une réduction de la surface du SnO_2^{ALD} par l'oxydation d'espèces plombées à l'interface avec la Pvk. Cette hypothèse n'est pas vérifiable en l'état par l'analyse des pics relatifs au plomb car ceux-ci, contrairement

aux spectres du Sn 2p, semblent impactés par la mesure avec notamment l'émergence de Pb^0 métallique pour les deux types d'échantillons [161, 196]. De plus, la contribution aux faibles énergies est également visible à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk, bien que plus faible qu'à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk. Cela voudrait donc dire qu'ici aussi des oxydes de plomb seraient présents. Cela pourrait potentiellement s'expliquer par le fait que la surabondance d'oxygène révélée en sous-partie 3.1.1 du chapitre 3 pourrait éventuellement être liée à une oxydation d'éléments plombés à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk.

L'ensemble de ces caractérisations par HAXPES met en évidence l'existence d'atomes Sn qui ne sont plus reliés à de l'oxygène à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk. Cette contribution métallique n'étant pas détectée en surface des couches de SnO_2^{ALD} avant dépôt de Pvk, il se pourrait que le dépôt du film de Pvk engendre une réduction de l'interface de SnO_2^{ALD}. Cette réduction pourrait potentiellement être liée à une oxydation de composés plombés à cette même interface comme peut le laisser penser la détection d'une contribution aux faibles énergies sur les spectres de l'orbitale O 1s. Cependant, de plus amples analyses seraient là aussi nécessaires pour confirmer ces résultats et soutenir ou infirmer les hypothèses avancées.

5.3. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk a été examinée et comparée au cas de l'interface SnO_2^{NP}/Pvk de référence. Des mesures par UPS sur échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD} et c-Si/ITO/SnO_2^{NP} ont permis d'identifier des différences de travaux de sortie et d'énergie d'ionisation en surface de ces empilements. Des mesures UPS sur échantillons de c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk et c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk ont mis en évidence l'influence de la couche sous-jacente sur le travail de sortie de la Pvk et ont permis de reconstruire les diagrammes d'énergie aux jonctions ESL/Pvk pour les deux cas de SnO_2. L'analyse de ces diagrammes a alors révélé qu'une courbure des bandes de conduction défavorable à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk, conduisait à l'apparition d'une barrière de potentiel limitant l'extraction des électrons, telle que suspectée par l'analyse des courbes J(V) en chapitre 4. De plus, les résultats de caractérisation UPS vont aussi dans le sens de la seconde hypothèse tirée de l'examen des courbes J(V) et qui concerne les phénomènes de recombinaisons non-radiatives accrus par rapport au cas de référence. En effet, la courbure de bande à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk pourrait permettre une accumulation d'électrons dans la bande de conduction du SnO_2^{ALD} et de trous dans la bande de valence de la Pvk et ainsi promouvoir leur recombinaison via des niveaux pièges intra-gap, ce qui dégraderait fortement la sélectivité du SnO_2^{ALD}. Des caractérisations supplémentaires de spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) qui permettrait de renseigner sur la quantité de nivaux pièges d'interface dans le cas du SnO_2^{ALD} et de référence se révèleraient très intéressantes ici. D'autres caractérisations par IPES ou cathodoluminescence, ou encore à base de photoluminescence par exemple, seraient également très intéressantes pour cette problématique.

Le deuxième aspect de cette étude a consisté en la conduite d'analyses chimiques de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk. Des caractérisations par EDX le long d'une coupe d'empilements c-Si/ITO/SnO_2/Pvk a d'abord dévoilé la pénétration d'éléments propres au matériau Pvk au sein des couches de SnO_2^{NP}, mais pas dans le cas du SnO_2^{ALD}. Les caractérisations en profilage ToF-SIMS ont alors permis d'analyser plus précisément la chimie le long du profil d'épaisseur d'empilements verre/ITO/SnO_2/Pvk, pour les deux types de SnO_2. Ces caractérisations ont mis en évidence la pénétration de la couche de SnO_2^{NP} par une phase à base de $-PbBr$ qui s'accumule à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk mais aussi à l'interface ITO/SnO_2^{NP}. Les conséquences de la présence de ces composés à base de $-PbBr$ sur les performances photovoltaïques en cellule ne sont pas connues mais il apparaît intéressant d'étudier l'hypothèse d'un effet passivant à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk. Au contraire, l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk apparaît franche et sans aucune interpénétration des éléments constitutifs de la Pvk dans le SnO_2^{ALD}. Cependant, les caractérisations ToF-SIMS ont également montré un déphasage du signal des ions O^+ qui interroge quant à l'existence d'une zone pauvre en oxygène dans les couches de SnO_2^{ALD} une fois celles-ci intégrées sous un film de Pvk.

Des analyses par HAXPES de l'interface SnO_2/Pvk *enterrée* ont à leur tour indiqué une probable déficience de concentration en O à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk, notamment caractérisée par la détection d'espèces métalliques Sn^0. Cette phase réduite de Sn^0 n'est pas détectée pour le SnO_2^{NP}. Cela semble donc confirmer les observations faites d'après les caractérisations ToF-SIMS. Pourtant, la présence d'éléments métalliques n'est pas détectée en surface de couches de SnO_2^{ALD} nues avant dépôt de Pvk par-dessus. Sachant

que ces couches subissent un traitement par UV-O_3 naturellement oxydant, une éventuelle réduction ne pourrait donc survenir que pendant ou après le dépôt du film de Pvk. En revanche, les énergies de rayons X impliquées par l'HAXPES semblent avoir engendré une réduction des éléments Pb dans la Pvk, ce qui a empêché la vérification d'une création d'un oxyde de plomb à l'interface avec le SnO_2^{ALD}. Il pourrait donc être intéressant d'investiguer plus avant l'environnement chimique à cette interface afin de vérifier et alors déterminer les mécanismes provoquant la formation du Sn^0 détecté au cours de ces travaux.

Chapitre 6.

Étude de l'influence de modifications du procédé de fabrication de couches de SnO_2 par ALD sur leur fonctionnalité d'ESL

Suite à l'analyse de l'interface SnO_2/Pvk ayant mis en évidence l'origine de certaines limitations des ESL en SnO_2^{ALD}, ce chapitre a pour objectif d'évaluer l'influence d'une modification du procédé de fabrication d'ESL en SnO_2^{ALD} envers la fonctionnalité de ces couches dans les dispositifs photovoltaïques. En effet, un procédé de fabrication différent d'une couche de SnO_2^{ALD} peut fortement modifier les propriétés de cette couche par rapport à une autre et donc son éventuelle efficacité en tant qu'ESL, comme l'illustre la diversité des propriétés physico-chimiques des couches de SnO_2^{ALD} issues de procédés différents dans la littérature [18, 24, 27, 28, 106, 119, 126, 135–138, 224, 225]. Les variations d'un procédé ALD à l'autre concernent généralement le type de technologie ALD (réaction thermique ou par plasma), le couple précurseur-réactif, la température de dépôt, l'ajout de traitements post-dépôt tel qu'un recuit thermique sous un certain type d'atmosphère.

Deux modifications de procédé ont pu être étudiées expérimentalement au cours de ce projet de recherche : l'ajout d'un recuit sous air des couches de SnO_2 (à procédé ALD constant) et le changement de la température de croissance ALD des films de SnO_2 (sans recuit successif). Ce chapitre analyse donc en premier lieu l'impact de différents recuits sous air sur les propriétés et sur le fonctionnement en cellules de films de SnO_2^{ALD}. Dans un second temps, les propriétés de films de SnO_2^{ALD} déposés à 120 °C puis le comportement de cellules SJ Pvk employant de telles couches sont examinés.

6.1. Impact d'un recuit sous air de couches de SnO_2 sur leur fonctionnalité d'ESL

Il peut être lu dans la littérature que les propriétés de couches minces de SnO_2^{ALD} peuvent être modifiées lors de recuits thermiques. Aygüler *et al.* ou encore Wang *et al.* ont ainsi montré qu'un recuit sous air de leurs couches de SnO_2^{ALD} modifiait certaines de leur propriétés — notamment la densité de niveaux pièges à l'interface avec la Pvk et la mobilité du SnO_2^{ALD} respectivement — et que ces modifications dépendaient de la température du recuit [26, 27]. Ils ont également pu relier ces changements de propriétés aux performances en cellules SJ Pvk après intégration de ces couches. Lee *et al.* tout comme Jeong *et al.* ont à leur tour successivement démontré qu'un recuit sous air à 180 °C

des couches de SnO_2^{ALD} permettait d'augmenter significativement les performances des cellules SJ Pvk par une combinaison d'amélioration des propriétés électriques et de passivation tandis qu'un recuit à 300 °C les dégradait dû à une perte de sélectivité en autres [28, 29].

Cette partie s'attache tout d'abord à évaluer l'impact de recuits sous air à 180 °C, 240 °C et 300 °C sur les propriétés des couches de SnO_2^{ALD} développées dans cette thèse. Dans un second temps le comportement de cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} recuites à 180 °C et 300 °C est étudié.

6.1.1. Examen des propriétés des couches de SnO_2 recuites sous air

6.1.1.1. Évolution des propriétés optiques des couches de avec les recuits

Des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD} et de c-Si/SnO_2^{NP} permettent de rendre compte de l'influence d'un traitement thermique sous air sur les propriétés optiques du SnO_2^{ALD}. L'évolution des valeurs moyennes et écart-types des indices n et k sur l'intervalle $[260\,;\,1000]$ nm de couches de SnO_2^{ALD} en fonction de l'exposition à un recuit d'une heure à une température de 180 °C, 240 °C ou 300 °C peut être examinée en figure 6.1. Pour plus de lisibilité, on peut observer l'évolution de l'indice optique n à 590 nm des couches de SnO_2^{ALD} en figure 6.2.

D'un point de vue optique, on peut voir que les couches de SnO_2^{ALD} apparaissent peu sensibles aux recuits thermiques pour des températures inférieures ou égales à 240 °C. Au delà en revanche, l'indice optique du SnO_2^{ALD} semble diminuer. Le dernier point de

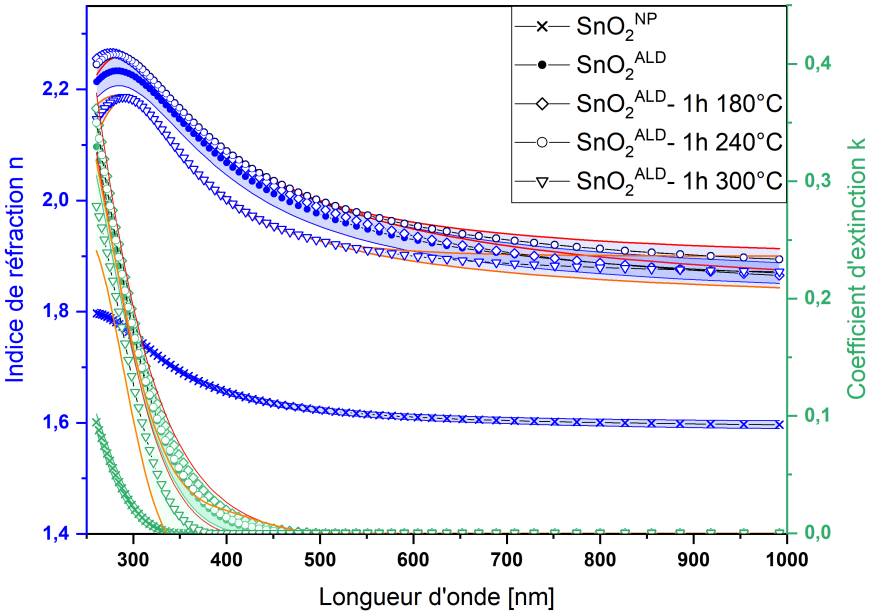

Figure 6.1. – Dispersions moyennes des indices optiques n et k calculées à partir de mesures d'ellipsométrie sur des empilements de c-Si/SnO_2^{NP} de référence et des empilements de c-Si/SnO_2^{ALD} ayant respectivement subi aucun traitement thermique, un recuit d'une heure à 180 °C, à 240 °C ou 300 °C.

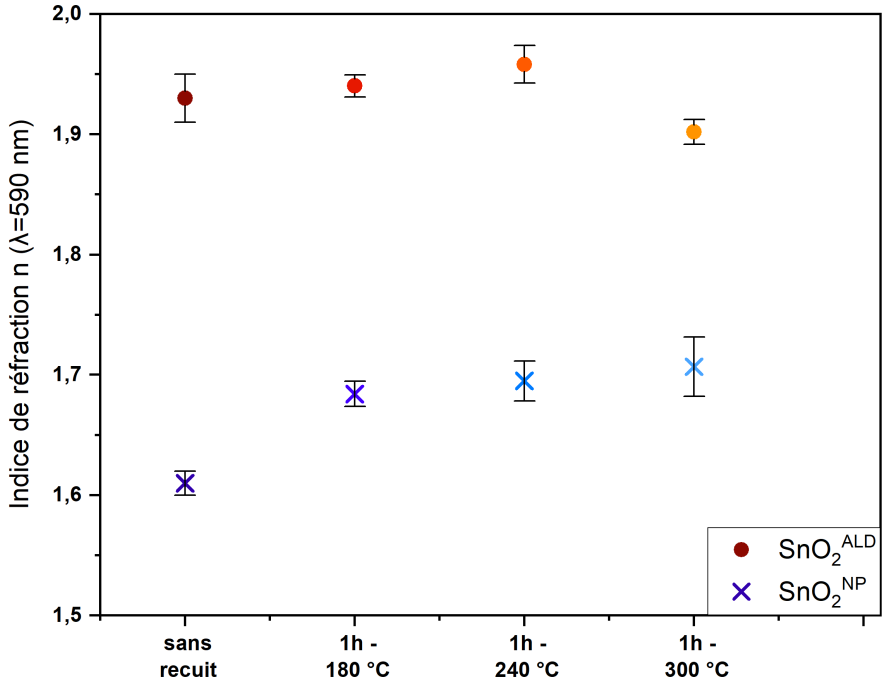

Figure 6.2. – Valeurs moyennes et écart-types de l'indice de réfraction pour $\lambda = 590$ nm de couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} de référence selon divers recuits.

mesure en figure 6.2 indique ainsi $n_{SnO_2^{ALD}} \approx 1{,}90 \pm 0{,}01$ à 590 nm pour les couches de SnO_2^{ALD} recuites une heure à 300 °C.

A titre de comparaison, la figure 6.2 montre également l'évolution de l'indice de réfraction n pour $\lambda = 590$ nm des couches de SnO_2^{NP} recuites à 180 °C, 240 °C ou 300 °C pendant une heure à l'air. On remarque contrairement au cas du SnO_2^{ALD} que l'indice de réfraction du SnO_2^{NP} est impacté dès un recuit d'une heure à 180 °C, avec une augmentation de $n \approx 1{,}61 \pm 0{,}01$ à $n \approx 1{,}68 \pm 0{,}01$. Ce léger accroissement pourrait être lié à une densification de la couche suite au recuit. Après cette première augmentation, l'indice de réfraction mesuré pour plusieurs couches de SnO_2^{NP} recuites à 240 °C ou 300 °C semble relativement stable bien que la dispersion des valeurs mesurées augmente (on lit ainsi $n \approx 1{,}71 \pm 0{,}02$ pour les couches de SnO_2^{NP} recuites une heure à 300 °C).

L'évolution du coefficient d'extinction k des couches de SnO_2^{ALD} avec les différents recuits semblent, comme pour n, n'être perceptible que pour un recuit d'une heure à 300 °C (figure 6.1). Afin d'analyser plus avant l'évolution de k en fonction du recuit, on peut, à l'aide de la relation 3.1 (section 3.1.3), évaluer le gap optique des couches de SnO_2^{ALD} recuites à partir du coefficient d'absorption. La figure 6.3 montre ainsi les spectres du coefficient d'absorption des couches de SnO_2^{ALD} ayant subi divers recuits. À partir de ces spectres, on observe que les extrapolations établies sur la partie linéaire de la marche d'absorption pointent vers une estimation de gap optique autour de 3,60–3,64 ±0,05 eV pour des recuits inférieurs ou égaux à 240 °C, ce qui est tout à fait similaire à l'estimation obtenue pour des couches de SnO_2^{ALD} non recuites. Un tel résultat est contraire à ce qui a pu être observé par d'autres travaux sur des couches de SnO_2^{ALD} qui ont été toutefois déposées dans des conditions différentes, notamment en termes de

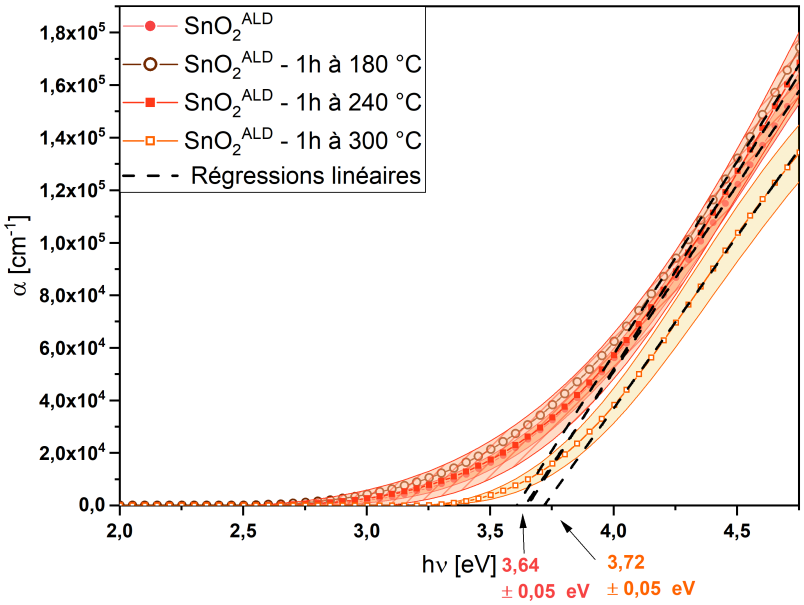

Figure 6.3. – Valeurs moyennes et aires d'incertitudes du coefficient d'absorption issues de mesures d'ellipsométrie sur des couches de SnO_2^{ALD} ayant subi différents recuits thermiques.

température de croissance et de gaz réactif [26, 28]. On observe néanmoins une légère augmentation du gap optique (avec une valeur autour de $3{,}72 \pm 0{,}05$ eV) pour des recuits d'une heure à 300 °C des couches de SnO_2^{ALD}.

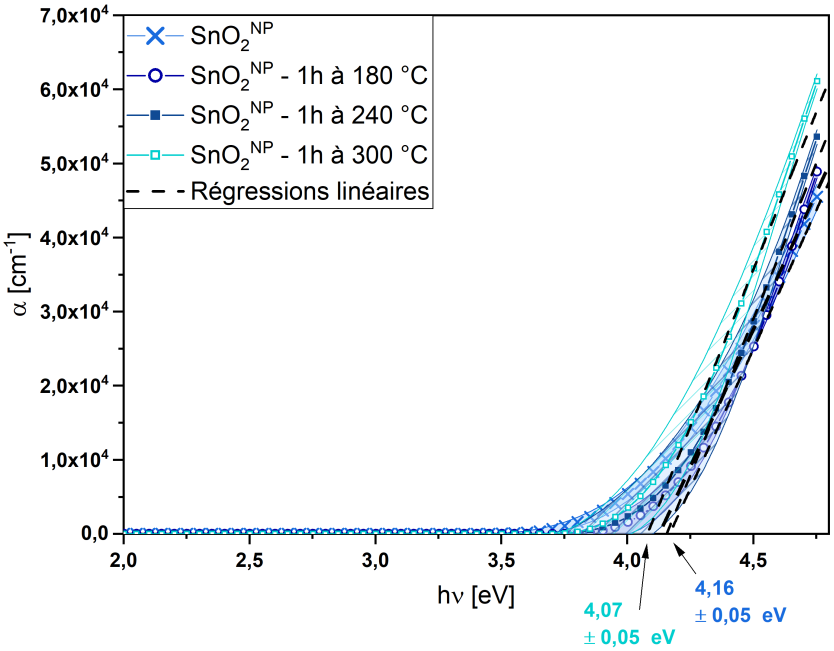

Figure 6.4. – Valeurs moyennes et aires d'incertitudes du coefficient d'absorption issues de mesures d'ellipsométrie sur des couches de SnO_2^{NP} ayant subi différents recuits thermiques.

La figure 6.4 illustre à son tour l'évolution du gap optique du SnO_2^{NP} après les recuits d'une heure à 180 °C, 240 °C ou 300 °C à l'aide des spectres du coefficient d'absorption. De nouveau, aucun changement significatif n'est observé pour des recuits d'une heure à une température inférieure ou égale 240 °C. Les couches recuites à 180 °C ou 240 °C indiquent ainsi en moyenne une énergie de gap $E_g \approx 4{,}16 \pm 0{,}05$ eV similaire au cas non recuit. En revanche, de même que pour les couches de SnO_2^{ALD}, une modification plus marquée du gap optique semble survenir après un recuit à 300 °C avec $E_g \approx 4{,}07 \pm 0{,}05$ eV. On a donc cette fois-ci une diminution légère mais significative du gap optique pour ces couches par rapport au SnO_2^{NP} de référence.

En résumé, alors que l'indice de réfraction des couches de SnO_2^{NP} augmente dès une recuit à 180 °C, un recuit des couches de SnO_2^{ALD} pendant une heure à une température inférieure ou égale à 240 °C ne présente guère d'impact sur l'indice de réfraction. De même le coefficient d'extinction et donc le gap optique ne sont pas significativement modifiés après de tels recuits, et ceci pour les deux types de couches de SnO_2. Un recuit d'une heure à au moins 300 °C semble en revanche diminuer l'indice optique de la couche de SnO_2^{ALD}, ce qui n'est toutefois pas particulièrement souhaitable pour l'application souhaitée, si l'on considère les indices de réfraction de l'ITO et de la Pvk dans les cellules SJ Pvk (voir 3.1.3.2, chapitre 3).

6.1.1.2. Évolution des propriétés électriques des couches avec les recuits

Si peu de changements sur les propriétés optiques ont été notés après recuit des couches de SnO_2^{ALD}, il peut en aller différemment pour les propriétés électriques. L'impact d'un recuit sur la concentration de porteurs majoritaires et leur mobilité et donc sur la conductivité électrique de couches de SnO_2^{ALD} est illustré par la figure 6.5. Malgré l'éventuelle densification du SnO_2^{NP} après recuit suspectée par l'augmentation de son indice de réfraction, les différentes couches de SnO_2^{NP} recuites se sont révélées toujours trop résistives pour être étudiées par effet Hall.

On peut donc voir en figure 6.5 que la conductivité électrique diminue puis remonte avec la température de recuit, allant ainsi de 167 ± 15 Scm^{-1} sans recuit à 78 ± 5 Scm^{-1} après recuit à 300 °C et passant par un minimum à 50 ± 5 Scm^{-1} pour un recuit à 240 °C. On observe une variation similaire pour la mobilité électronique, qui présente un minimum autour de $2{,}9 \pm 0{,}3$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ également pour des couches ayant subi un recuit d'une heure à 240 °C. Ces résultats peuvent de prime abord paraître surprenants en comparaison de ceux des études de Wang *et al.* et de Jeong *et al.* qui soulignent une augmentation de la conductivité et de la mobilité avec la température de recuit [26,29]. Néanmoins, ces deux études sont basées sur un procédé de fabrication de couches de SnO_2^{ALD} différent de celui employé pour ces travaux de thèse. Les propriétés de ces couches de SnO_2^{ALD} étant différentes de celles étudiées dans cette étude en amont des recuits, il semble raisonnable de supposer qu'elles n'évoluent alors pas de la même façon face à ces recuits. Toutefois, d'après les mécanismes suspectés par ces études, l'accroissement de la mobilité à partir d'une certaine température T (ici 240 °C $< T \leq$ 300 °C pourrait être dû à une augmentation de l'arrangement atomique dans la couche [26].

La concentration de porteurs de charges majoritaires, ici les électrons, ne se trouve pas influencée par un recuit d'une heure à 180 °C mais diminue continuellement pour

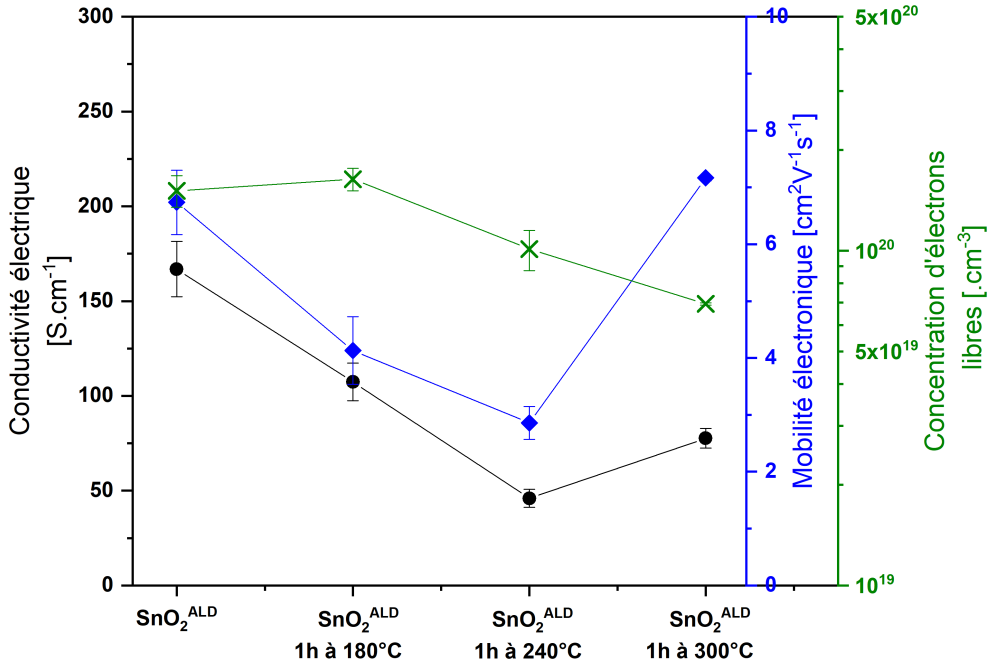

Figure 6.5. – Valeurs moyennes et écart-types de la conductivité, de la concentration d'électrons libres et de la mobilité des électrons issus de mesures par effet Hall sur des films de SnO_2^{ALD} recuits à différentes températures.

des recuits à plus hautes températures jusqu'à $(6{,}93 \pm 0{,}05)10^{19}$ cm^{-3} dans les couches recuites à 300 °C. Cela pourrait être lié à une baisse de lacunes d'oxygène dans les films recuits, ce qui réduirait d'autant le dopage naturel du SnO_2^{ALD} [226]. Toutefois, cet abaissement de concentration ne compense pas la hausse de mobilité acquise lors d'un tel recuit, ce qui permet à la conductivité d'être plus élevée dans les films après recuit à 300 °C qu'à 240 °C.

Au vu de ces résultats, il peut être attendu que des couches recuites à 180 °C ou 240 °C ne soient pas plus performantes en tant qu'ESL que les couches de SnO_2^{ALD} non recuites. En effet, ces couches affichent une concentration de porteurs similaire au cas sans recuit alors que la mobilité électronique est réduite d'environ de moitié, ce qui devrait négativement impacter la capacité d'extraction d'électrons de ces couches selon divers auteurs [26, 139, 182].

6.1.1.3. Analyse de l'impact du recuit sur l'énergie de surface

Avant d'analyser les hypothèses tout juste exposées sur le fonctionnement de cellules SJ Pvk, l'influence du recuit du SnO_2^{ALD} sur sa capacité à ce qu'une solution s'étale totalement à sa surface a également été évaluée par des mesures d'angles de gouttes. Pour des raisons de simplicité et puisque l'examen des propriétés optiques et électriques des paragraphes précédents ont montré que cela suffisait pour obtenir trois ensembles de propriétés distincts, à partir d'ici, seuls les recuits à des températures de 180 °C et 300 °C sont étudiés. La figure 6.6 présente les enveloppes d'étalement des surfaces d'empilements

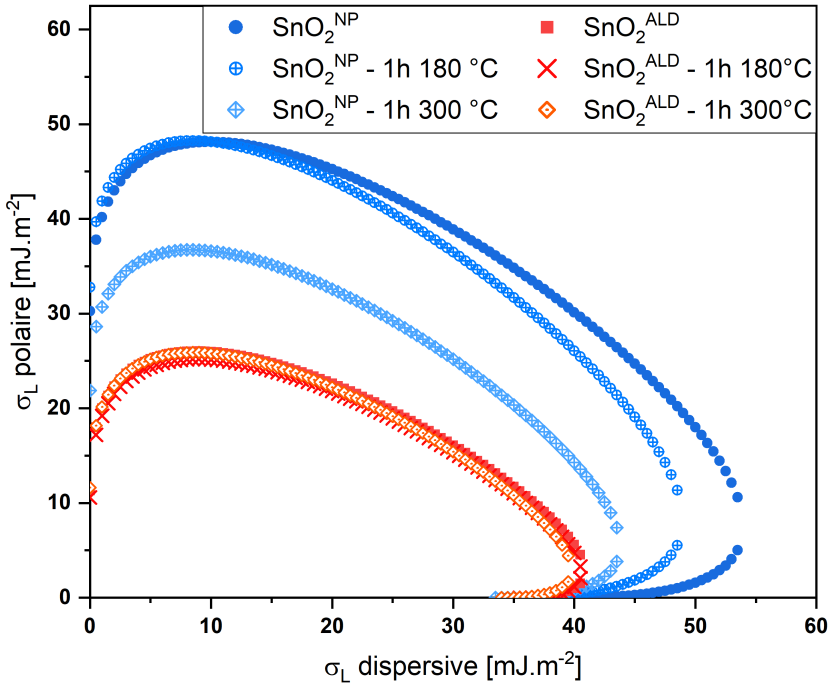

Figure 6.6. – Enveloppes d'étalement calculées pour un angle de goutte de 0° sur des surfaces d'empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD} et de verre/ITO/SnO_2^{NP} ayant subi différents recuits thermiques.

de verre/ITO/SnO_2^{ALD} non recuits et celles d'empilements identiques recuits à 180 °C et 300 °C pendant une heure. A titre de comparaison, les enveloppes d'étalement calculées pour une surface de verre/ITO/SnO_2^{NP} non recuite ou recuite à 180 °C et 300 °C pendant une heure sont aussi représentées. Toutes ces mesures ont été faites sans traitement de surface par UV-O_3.

On voit que dans le cas du SnO_2^{ALD}, l'ensemble des enveloppes se superposent, ce qui démontre l'absence d'influence des recuits considérés ici sur l'énergie de surface développée par les empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD}. Or, sachant que l'énergie de surface développée est définie à la fois par la chimie et la topographie d'une surface donnée, ces résultats semblent indiquer que les recuits d'une heure à 180 °C et 300 °C n'engagent pas de changement majeur de topographie ni de chimie en surface des couches de SnO_2^{ALD}. L'absence de changement est soulignée par celui observé pour des empilements de verre/ITO/SnO_2^{NP}. On remarque en effet une baisse significative de l'énergie de surface des couches de SnO_2^{NP} après recuit à 180 °C et de façon encore plus marquée après recuit à 300 °C. Si une modification de la chimie de surface peut intervenir, ces résultats peuvent être liés à l'augmentation de l'indice de réfraction après recuit (voir figure 6.6) et la densification suspectée des couches de SnO_2^{NP} recuites.

6.1.1.4. Évaluation de l'influence du recuit de couches de SnO_2 déposées par ALD sur la formation de films de Pvk

Avant l'analyse de l'impact des modifications du SnO_2^{ALD} recuit sur le fonctionnement de cellules SJ Pvk, la formation de films de Pvk a été évaluée par spectrophotométrie optique. On peut tout d'abord constater la superposition des spectres d'absorption en figure 6.7, notamment au niveau de la marche d'absorption de la Pvk, vers 750 nm. Les représentations graphiques de Tauc en figure 6.8 issues de caractérisations par spectrophotométrie sur des empilements de Pvk sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP} recuits indiquent que ces couches ont bien un gap optique identique à celui des films déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD} non recuit.

Par conséquent, connaissant le lien entre la composition de la phase cristalline Pvk et la position du gap optique, la correspondance de ce dernier pour les différents films de Pvk observée en figure 6.8 indique que la phase Pvk cristalline, elle non plus, n'est pas impactée par les recuits étudiés. Cela est confirmé par les diffractogrammes visibles en figure 6.9. Sur ces derniers, on voit bien que les pics de diffractions s'élèvent aux mêmes angles 2θ dans le cas des films de Pvk cristallisés sur SnO_2^{ALD} recuit à 180 °C ou à 300 °C que pour des films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP} non-recuit. Aucune différence n'est non plus relevée pour le cas du film de Pvk cristallisé sur SnO_2^{NP} recuit à 300 °C,

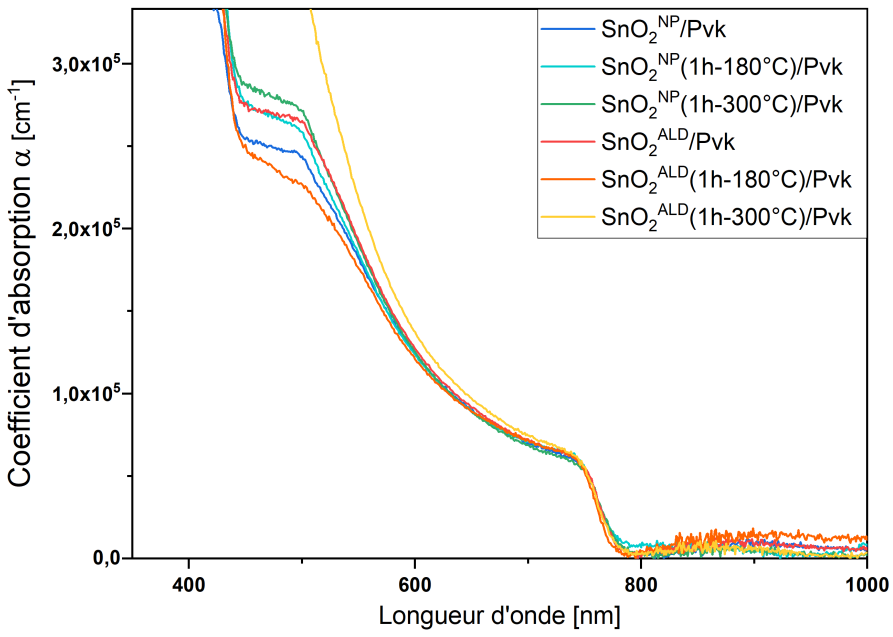

Figure 6.7. – Spectres des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{NP} non-recuit et recuit à 180 °C ou à 300 °C et de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD} non-recuit et recuit à 180 °C ou à 300 °C.

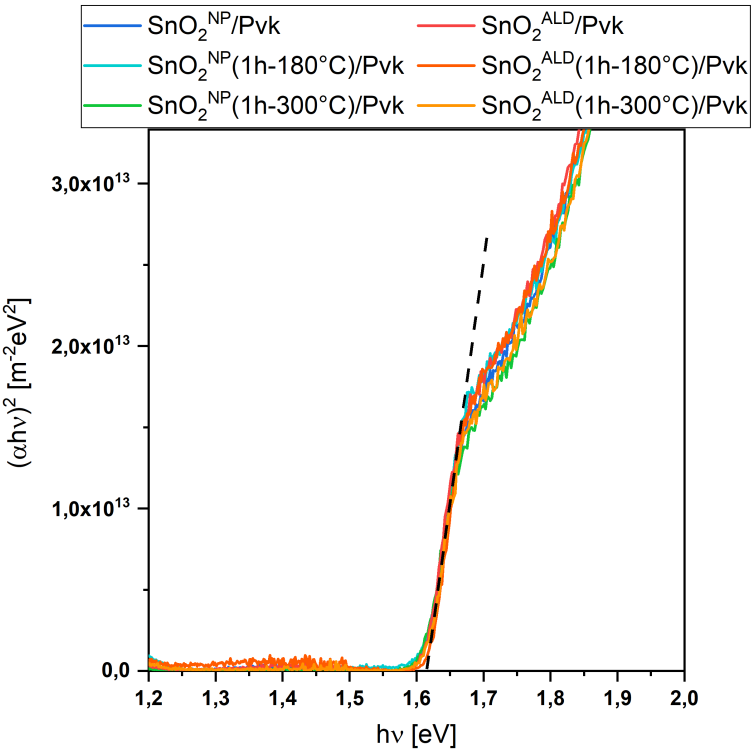

Figure 6.8. – Représentation de Tauc des coefficients d'absorption en fonction de l'énergie des photons de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{NP} non-recuit et recuit à 180 °C ou à 300 °C et de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD} non-recuit et recuit à 180 °C ou à 300 °C.

conditions de recuit modifiant le plus fortement la surface du SnO_2^{NP} (voir figure 6.6). Il est à noter ici qu'un traitement par UV-O_3 a été réalisé avant le dépôt de Pvk sur les couches de SnO_2 recuites pour permettre un étalement total de la solution de Pvk durant son dépôt.

Ainsi, au vu des résultats exposés jusqu'ici, il est cohérent de poser l'hypothèse que les films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD} ou SnO_2^{NP} recuits à 180 °C et à 300 °C sont, au premier ordre, similaires à ceux déposés sur le SnO_2^{NP}de référence. Les éventuelles différences de comportement entre les cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2 recuit ou non-recuit pourront être considérées le plus probablement comme liées aux différences de propriétés de la couche de SnO_2^{ALD} ou de son interface avec la Pvk induites par les recuits.

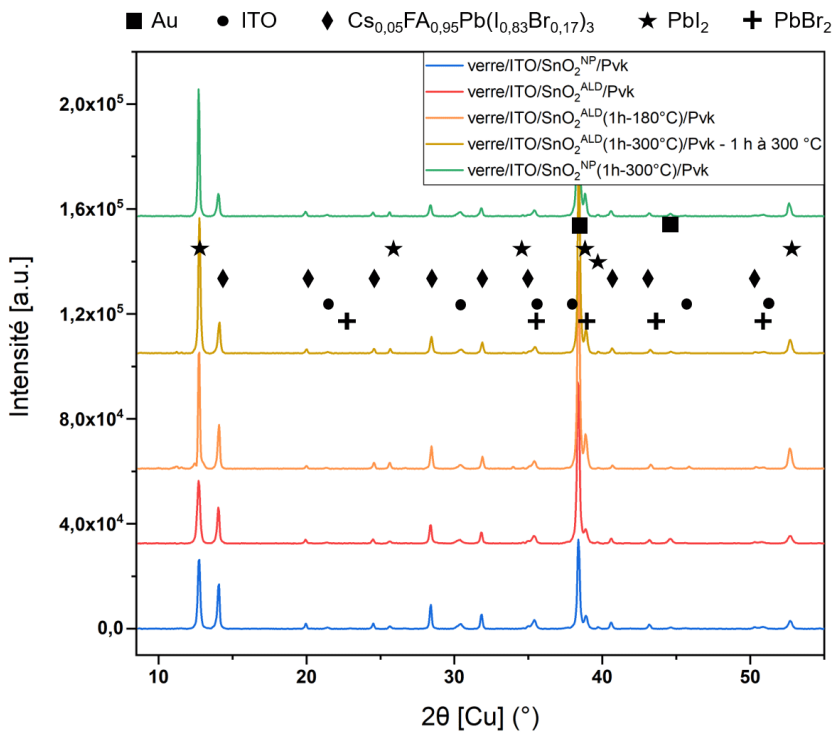

Figure 6.9. – Diffractogrammes obtenus sur cellules complètes SJ Pvk (d'où la présence du pic d'Au (111)) intégrant une couche de SnO_2^{ALD} recuite à 180 °C ou 300 °C comparés aux diffractogrammes présentés au chapitre 3 issus de cellules complètes SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD} ou de SnO_2^{NP} non recuite.

6.1.1.5. Modifications des propriétés du substrat de verre/ITO après recuit

Lors de la fabrication de cellules SJ Pvk intégrant du SnO_2^{ALD} recuit, c'est tout l'empilement verre/ITO/SnO_2^{ALD} qui subit un recuit. Aussi, pour être en mesure de correctement évaluer l'impact de ce recuit sur les performances des cellules SJ Pvk en fonction de l'impact sur les propriétés du SnO_2, l'examen des éventuelles modifications dues aux recuits sur les substrats de verre/ITO, en plus de celles sur les couches de SnO_2^{ALD}, est également nécessaire. Des caractérisations optiques et électriques ont donc été menées par spectrophotométrie et effet Hall sur des échantillons de verre/ITO.

La figure 6.10 présente les spectres de transmission optique d'échantillons de verre/ITO recuits une heure sous air à 180 °C et à 300 °C comparés à celui d'un échantillon n'ayant pas subi de recuit. On voit que la transmission de l'empilement verre/ITO n'est pas impactée par un recuit d'une heure à 180 °C. La transmission de l'empilement verre/ITO est en revanche modifiée après un recuit d'une heure à 300 °C. On voit donc que la transmission sur le spectre visible est légèrement réduite par rapport au cas sans recuit tandis que dans l'infra-rouge, pour des longueurs d'onde supérieures à 900 nm, la transmission est nettement supérieure. On note ainsi une transmission optique effective de $75{,}0 \pm 0{,}3\,\%$ sur l'intervalle [400 ; 800]nm et de de $54{,}3 \pm 0{,}2\,\%$ sur l'intervalle [900 ; 2 250]nm après recuit d'une heure à 300 °C contre de $77{,}4 \pm 1{,}7\,\%$ et de $47{,}9 \pm 1{,}8\,\%$ respectivement pour l'empilement de verre/ITO non recuit. Par conséquent il est pos-

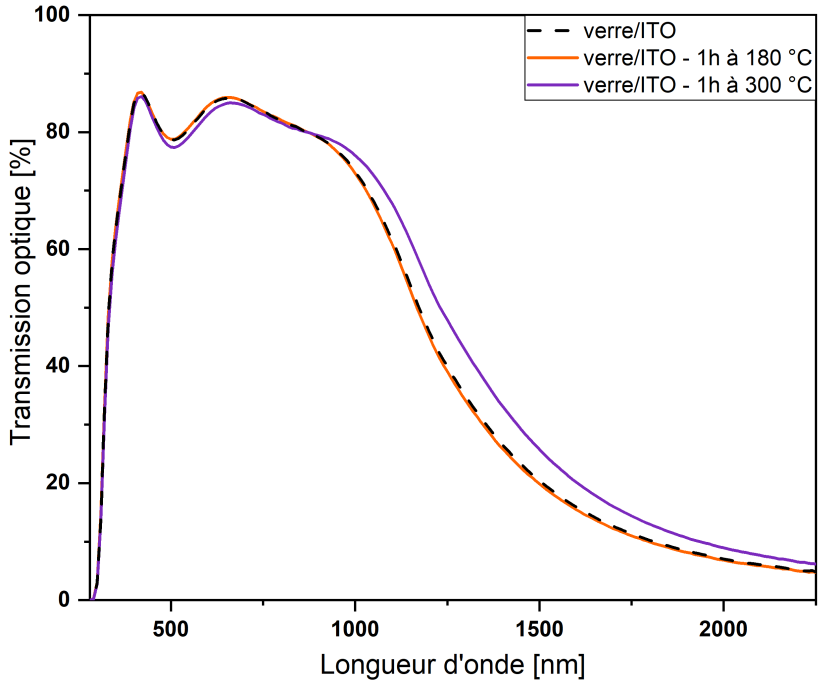

Figure 6.10. – Spectres de transmission d'échantillons de verre/ITO non-recuits et recuits une heure à 180 °C et une heure à 300 °C.

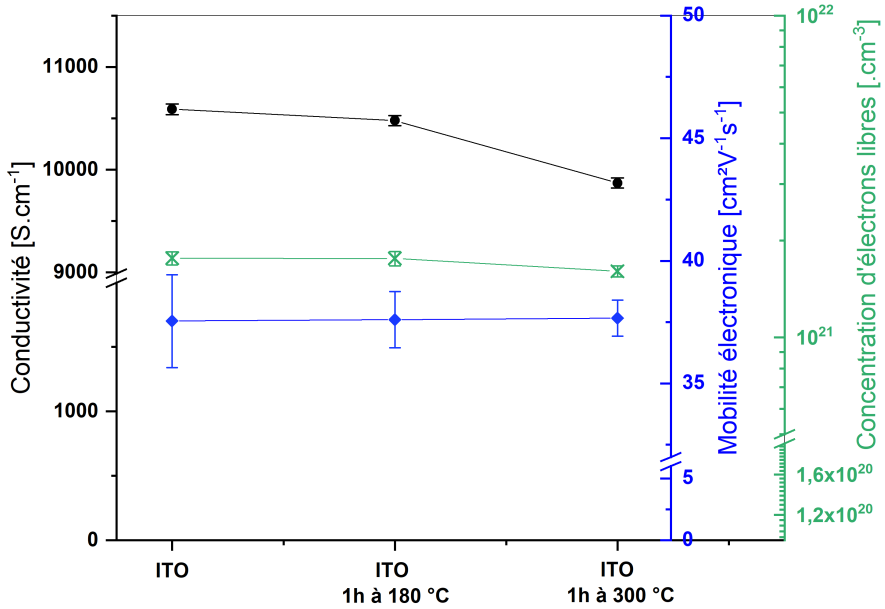

Figure 6.11. – Évolution des valeurs moyennes et écart-types de la conductivité, concentration d'électrons libres et mobilité des électrons issus de mesures par effet Hall en fonction de recuits à différentes températures d'empilements de verre/ITO.

sible que les cellules SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD} recuite une heure à 300 °C subissent un léger affaiblissement de la génération de porteurs sous illumination.

La figure 6.11, quant à elle, présente les valeurs moyennes et leurs écart-types associés de la conductivité, de la mobilité électronique et de la concentration d'électrons libres de couches d'ITO non recuites ou ayant subi un recuit d'une heure à 180 °C ou à 300 °C. On voit, comme pour la transmission optique, que ces différents paramètres électriques ne sont pas impactés pour un recuit d'une heure à 180 °C. En revanche, après un recuit d'une heure à 300 °C, la conductivité moyenne de l'ITO est diminuée d'environ 7% par rapport aux couches non recuites. On peut voir que ceci est dû à une légère diminution de la concentration de porteurs libres. Ce résultat concorde avec la hausse de transmission dans l'infra-rouge mentionnée précédemment. Néanmoins la conductivité de l'ITO reste même après recuit d'une heure à 300 °C bien plus élevée que celle du SnO_2^{ALD}. De plus la baisse de conductivité observée est relativement faible par rapport à celle enregistrée pour un même recuit par le SnO_2^{ALD}. Ainsi donc, il est probable que la résistance série des cellules SJ Pvk intégrant du SnO_2^{ALD} recuit ne soit pas significativement impactée par la modification de l'ITO.

6.1.2. Évaluation du comportement de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2 recuite

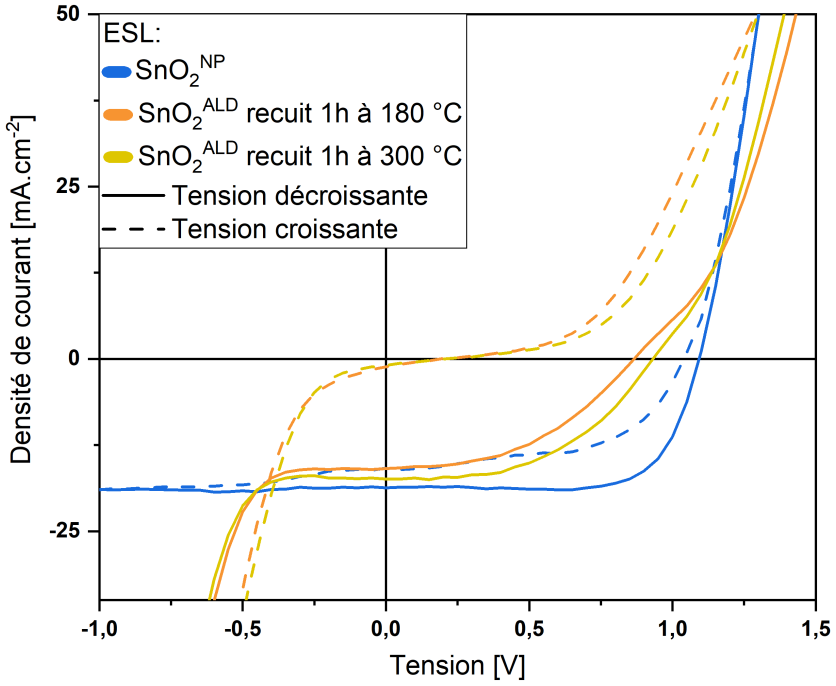

Figure 6.12. – Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} non-recuite, recuite une heure à 180 °C ou une heure à 300 °C, comparées à deux courbes J(V) de cellules SJ Pvk de référence intégrant une ESL en SnO_2^{NP}. Note : La faible J_{SC} de la référence témoigne d'un problème de formation de Pvk pour cette série de cellules.

Afin d'analyser les hypothèses établies d'après les résultats des caractérisations des

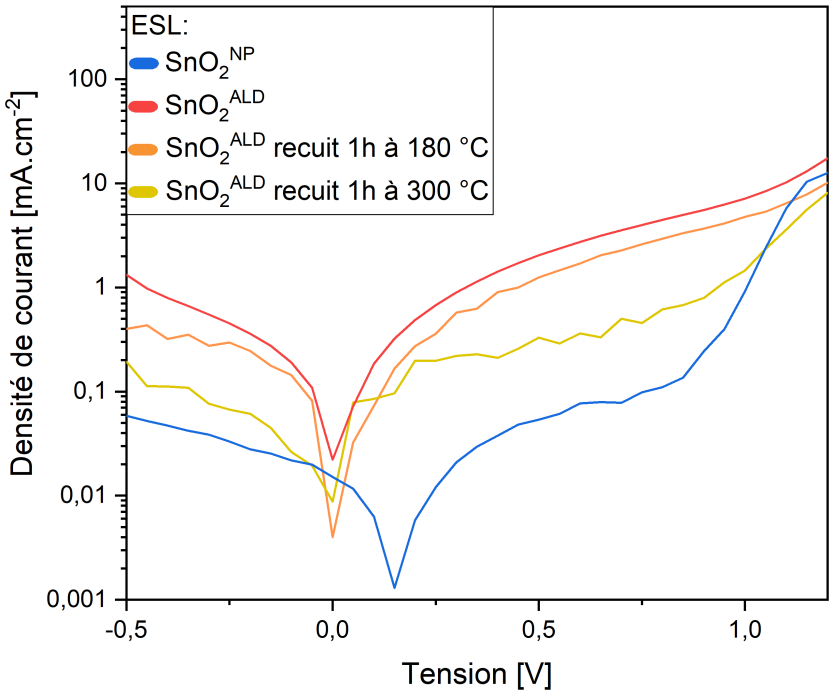

Figure 6.13. – Courbes J(V) dans le noir représentées en échelle semi-logarithmique de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} recuit à 180 °C et 300 °C comparées aux courbes d'une cellule SJ Pvk employant une couche de SnO_2^{ALD} non-recuite ou une couche de SnO_2^{NP} non-recuite de référence comme ESL.

sous-parties précédentes, des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} ou en SnO_2^{NP} recuites à 180 °C et à 300 °C ont été fabriquées. Les caractéristiques J(V) de cellules SJ Pvk intégrant des couches de SnO_2^{ALD} ayant subi divers recuits sont tout d'abord comparées en figure 6.12.

On observe que le comportement des cellules intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} recuit à 180 °C et 300 °C présentent de nettes similitudes avec celui des cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} non recuite (voir tableau 6.1). On retrouve ainsi les éléments caractéristiques observés au chapitre 4 : une rupture de pente de la courbe qui dégrade particulièrement le FF et la V_{OC}, une faible tension inverse de claquage et une hystérèse particulièrement forte (tableau 6.1). La plus faible valeur de J_{SC} qui est néanmoins observée par rapport à la référence de la série mais surtout par rapport au cas de cellules intégrant du SnO_2^{NP} ou du SnO_2^{ALD} non-recuits (voir 6.1) serait majoritairement dû ici à un problème de génération de porteurs au sein du film de Pvk relatif au lot de fabrication plutôt qu'à une influence des recuits. En effet, la série de cellules de référence fabriquées au cours du même lot affiche une nette réduction de J_{SC} par rapport aux cellules de référence d'autres série de fabrication, comme on peut le voir en tableau 6.1.

En outre, on peut noter pour les deux cas de recuits que les courants de fuites semblent diminués par rapport à la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} non recuit. La figure 6.13, qui présente les courbes J(V) dans le noir de ces cellules, permet de confirmer cette observation. On constate en effet une réduction du courant inverse pour les deux recuits, signe de moindres recombinaisons non-radiatives et de plus faibles courants de fuites. Cette

Table 6.1. – Valeurs moyennes et écart-types des grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des cellules SJ Pvk employant une ESL recuite comparées à celles des cellules employant une ESL en SnO_2 non recuit.

ESL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
SnO_2^{NP} (référence)	21,1 ± 0,5	1,08 ± 0,05	69 ± 5	15,7 ± 2,0
SnO_2^{NP} (problème absorbeur)	18,2 ± 1	1,10 ± 0,01	73 ± 1	14,6 ± 0,2
SnO_2^{ALD}	18,5 ± 0,5	0,88 ± 0,1	43 ± 10	7,5 ± 3,0
SnO_2^{ALD} 1h – 180 °C	16,2 ± 0,7	0,76 ± ± 0,04	41 ± ś2	5,1 ± 0,3
SnO_2^{ALD} 1h – 300 °C	15,1 ± 0,8	0,85 ± 0,03	43 ± 4	5,6 ± 0,6
SnO_2^{NP} 1h – 180 °C	16,8 ± 0,2	1,07± 0,01	73 ± 1	13,1 ± 0,3
SnO_2^{NP} 1h – 300 °C	11,9 ± 0,3	0,99 ± 0,01	63 ± 4	7,5 ± 0,7

effet semble cependant bien plus marqué pour le cas de la couche de SnO_2^{ALD} recuite à 300 °C, avec une pente bien plus faible aux petites tensions positives que pour les cellules intégrant du SnO_2^{ALD} non recuit ou recuit à 180 °C. Ceci pourrait expliquer aussi les meilleures performances (FF et V_{OC} notamment) de la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} recuit à 300 °C par rapport à celles de la cellule intégrant du SnO_2^{ALD} recuit 180 °C.

Il est intéressant de constater que les mêmes recuits influent plus fortement sur le SnO_2^{NP}. En effet, on peut voir en figure 6.14 que les cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{NP} recuite à 180 °C mais surtout à 300 °C présente un comportement différent par rapport au cas de référence. Comme on peut observer dans le tableau 6.1, si le FF et la V_{OC} des cellules employant du SnO_2^{NP} recuit à 180 °C restent inchangés, la J_{SC} est dégradée, même par rapport aux cellules de référence de la même série de fabrication, qui présentent un probable problème de génération. Enfin, l'examen des performances des cellules intégrant du SnO_2^{NP} recuit une heure à 300 °C montre l'apparition de profondes limitations (voir figure 6.14 et tableau 6.1). En particulier le FF et la J_{SC} sont fortement dégradés tandis qu'on observe l'apparition d'une rupture de pente autour de la V_{OC}.

Ainsi, les modifications plus ou moins marquées des propriétés optiques et électriques des couches de SnO_2^{ALD} après recuit décrites en début de partie ne semblent pas avoir d'impact significatif sur les performances des cellules photovoltaïques. En outre, ces similitudes de comportement, notées pour les cellules intégrant une ESL en SnO_2^{ALD} recuit et non recuit, indiquent que, contrairement à d'autres travaux, il ne semble pas y avoir de modifications majeures de certaines autres propriétés dues aux recuits, comme par exemple le travail de sortie [28]. Au contraire, il est intéressant de noter dans les cas d'un recuit du SnO_2^{NP} pendant une heure à 300 °C, l'apparition d'une rupture de pente.

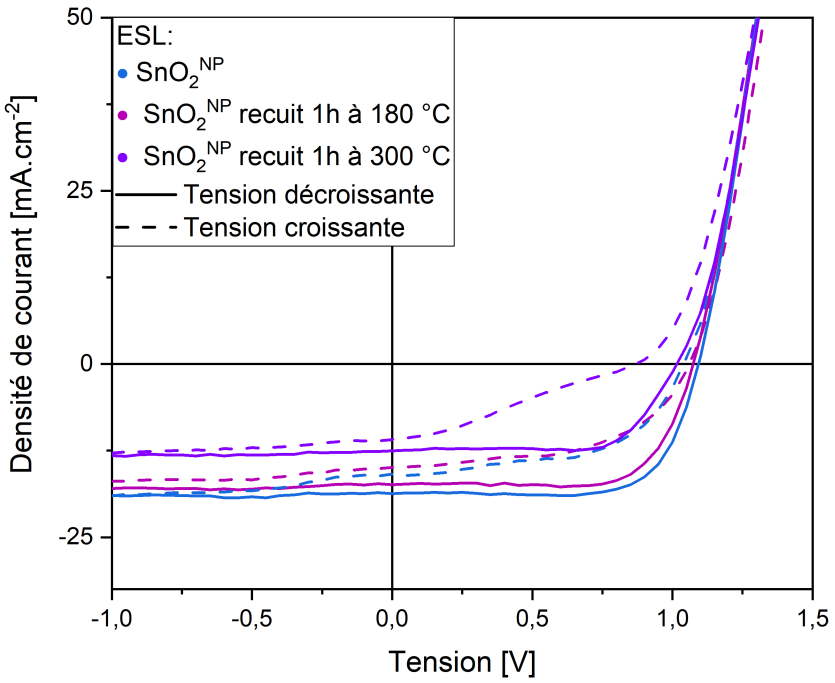

Figure 6.14. – Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{NP} recuite une heure à 180 °C ou 300 °C comparées avec les courbes J(V) d'une cellule de référence de la même série de fabrication (qui présente un problème de génération) et d'une cellule de référence d'une autre série.

Celle-ci laisse présupposer de la formation d'une barrière de potentiel à l'interface avec la Pvk telle que reportée au chapitre 5 pour le SnO_2^{ALD}.

6.2. Étude de la fonctionnalité d'une ESL en SnO_2 déposée par ALD à 120 °C

La température de croissance durant un procédé ALD est un paramètre très influent sur les propriétés des couches déposées. En effet, Choi *et al.*, qui emploient dans leur travaux un procédé ALD similaire à celui utilisé pour ce projet de recherche, ont pu montrer l'évolution des propriétés cristallographiques, optiques et électriques de leur couches de SnO_2^{ALD} avec la variation de la température de dépôt [137]. Dans le domaine du photovoltaïque en particulier, Palmstrom *et al.* ont mis en lumière que la température du dépôt ALD influait sur les performances de cellules SJ Pvk NIP et PIN [127]. Notamment un dépôt ALD à température plus élevée dans leur étude réduit la J_{SC} mais augmente la V_{OC}. De leur côté, Martínez-puente *et al.* démontrent l'influence sur les propriétés chimiques et énergétiques de nombreux paramètres de procédé ALD, dont la température de dépôt, et proposent un lien avec les performances de cellules SJ Pvk via le dopage du SnO_2 et un plus ou moins bon couplage des bandes d'énergie entre la Pvk et le SnO_2 [126].

Dans cette seconde partie de chapitre, de manière analogue à ce qui a été présenté jusqu'ici, des couches de SnO_2^{ALD} (SnO_2^{ALD}-120 °C) déposées à 120 °C sont caractérisées et leurs propriétés sont comparées à celles de couches de SnO_2^{ALD} déposées selon le procédé standard à 150 °C. Puis, l'impact du changement de température du procédé ALD sur la formation des films de Pvk au-dessus de couches de SnO_2^{ALD}-120 °C est analysé. Enfin, le comportement de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C sera étudié.

6.2.1. Examen des propriétés de films de SnO_2 déposés par ALD à 120 °C

6.2.1.1. Étude des propriétés optiques

Des caractérisations par spectrophotométrie réalisées sur empilements de quartz/ SnO_2^{ALD}-120 °C permettent de comparer en figure 6.15 les propriétés de transmission optique moyenne de ces échantillons sur l'intervalle de longueurs d'onde [250; 1200] nm à celles d'empilements de quartz/SnO_2^{ALD} déposés à 150 °C et de quartz/SnO_2^{NP}. On voit que les échantillons de quartz/ SnO_2^{ALD}-120 °C présentent en moyenne une transmission supérieure à celle des échantillons de quartz/SnO_2^{ALD} en particulier pour des longueurs d'onde inférieures à 800 nm. La transmission effective moyenne des échantillons de quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C, égale à $85{,}6 \pm 0{,}3\%$ sur l'intervalle [300 ; 800] nm et à $91{,}7 \pm 0{,}2\%$ sur l'intervalle [750 ; 1200] nm, est ainsi supérieure à celle des échantillons de quartz/SnO_2^{ALD} (voir tableau 6.2).

Les mesures d'ellipsométrie sur des échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C ont permis d'extraire les spectres d'indices n et k, dont la dispersion est visible en figure 6.16. On observe qu'une température de dépôt plus faible induit un indice optique n plus petit pour les couches de SnO_2^{ALD}-120 °C par rapport à celles de SnO_2^{ALD} déposées à 150 °C. Comme on peut le voir dans le tableau 6.2), la valeur de n à 590 nm est ainsi de $n_{SnO_2^{ALD}\text{-}120\ °C} \approx 1{,}87 \pm 0{,}02$ en moyenne pour le SnO_2^{ALD}-120 °C contre $n_{SnO_2^{ALD}} \approx 1{,}93 \pm 0{,}02$ en moyenne pour le SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C comme rapporté précédemment(sous-partie 3.1.3, chapitre 3). Cette réduction de l'indice optique est attendue d'après les résultats visibles dans la littérature [136,138]. La dispersion des valeurs d'indice optique

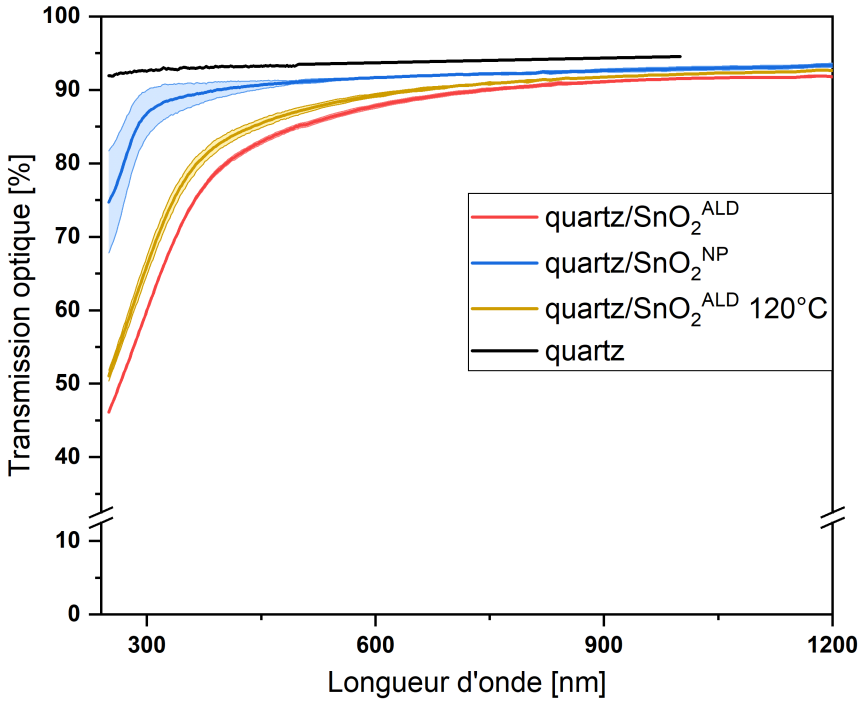

Figure 6.15. – Spectre moyen et écart-type de transmission d'échantillons de quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C comparés à celui de quartz/SnO_2^{NP} et de quartz/SnO_2^{ALD}. Le spectre de transmission du substrat de quartz est également représenté.

pour le SnO_2^{ALD}-120 °C reste néanmoins significativement au-dessus de celle relative au SnO_2^{NP} de référence (figure 6.16).

On note, concernant le coefficient d'extinction, des valeurs nulles ou proches de zéro de façon identique au cas du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C pour les longueurs d'onde supérieures à 450 nm. En revanche, ces valeurs ne s'élèvent que pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm. Ainsi, sur l'intervalle de longueurs d'ondes [250 ; 450] nm, la dispersion du coefficient d'extinction k du SnO_2^{ALD}-120 °C est tout à fait distincte de celle du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C. Ceci est en accord avec la chute de transmission à de plus faibles longueurs d'onde pour l'empilement quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C observé en figure 6.15.

De la même manière que ce qui a pu être fait dans les parties précédentes, le coefficient d'absorption α des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C a pu être calculé à partir des valeurs de k selon l'équation 3.1 (paragraphe 3.1.3.3, chapitre 3). La dispersion des valeurs de α peut être comparée à celles du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et du SnO_2^{NP} en figure 6.17.

On observe qu'un dépôt ALD de SnO_2 à une température de 120 °C au lieu de 150 °C conduit à un accroissement du gap optique, en accord avec plusieurs études rapportées dans la littérature [136–138]. La régression linéaire sur le spectre permet de lire en figure 6.17, une estimation moyenne $E_g \approx 3{,}79 \pm 0{,}06$ eV pour les couches de SnO_2^{ALD}-120 °C (voir tableau 6.2). Ces couches présentent donc un gap optique qui reste plus étroit que celui des couches de référence en SnO_2^{NP} (pour lesquelles $E_g \approx 4{,}12 \pm 0{,}05$ eV selon cette méthode d'estimation) mais qui est plus large en moyenne que pour les couches de SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C ($E_g \approx 3{,}63 \pm 0{,}05$ eV).

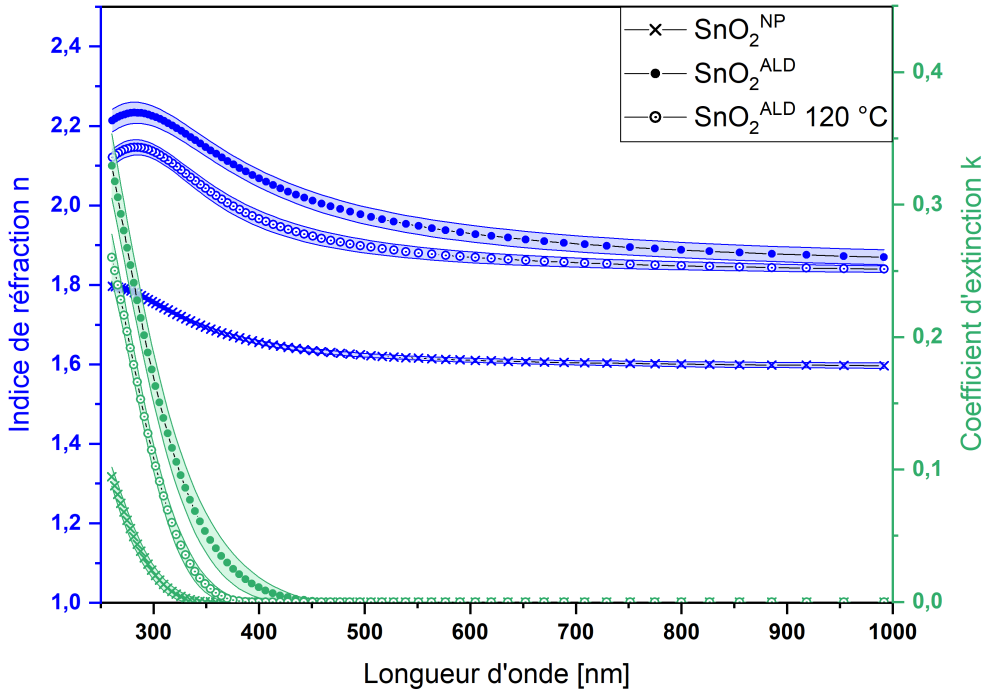

Figure 6.16. – Valeurs moyennes et écart-types des indices n et k en fonction de la longueur d'onde issus de mesures d'ellipsométrie sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C comparées aux spectres des indices n et k mesurés sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD} et c-Si/SnO_2^{NP}.

Ces résultats étant issus d'une relativement petite population d'échantillons caractérisés par ellipsométrie, l'élargissement du gap optique observé est confirmé par les mesures de spectrophotométrie sur échantillons de quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C.

La figure 6.18 présente les spectres du coefficient d'absorption issus des mesures de spectrophotométrie selon la relation 3.2 (chapitre 3, section 3.1.3). On note que les marches d'absorptions s'élèvent à des valeurs d'énergie similaires que sur les spectres issus des mesures par ellipsométrie. On trouve par cette méthode des estimations de gap optique de $3{,}8 \pm 0{,}1$ eV pour le SnO_2^{ALD}-120 °C, ce qui est bien intermédiaire entre les valeurs de $3{,}6 \pm 0{,}1$ eV et de $4{,}4 \pm 0{,}1$ eV respectivement lues pour le SnO_2^{ALD} et le SnO_2^{NP}. Comme précédemment (3.1.3.3, chapitre 3), il y a un décalage des spectres vers les valeurs d'abscisses plus élevées par rapport aux représentations de Tauc faites à partir des résultats d'ellipsométrie.

6.2.1.2. Étude des propriétés électriques

L'évaluation des propriétés électriques des films de SnO_2^{ALD}-120 °C est effectuée à partir des résultats de mesures par effet Hall rassemblés sur la figure 6.19. On constate figure 6.19.a un accroissement d'environ un ordre de grandeur de la résistivité des couches de SnO_2 lorsqu'elles sont déposées par ALD à 120 °C. On note que l'augmentation de la résistivité pour de plus faibles températures de croissance ALD est en accord avec la littérature [137]. La résistivité moyenne des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C, d'environ

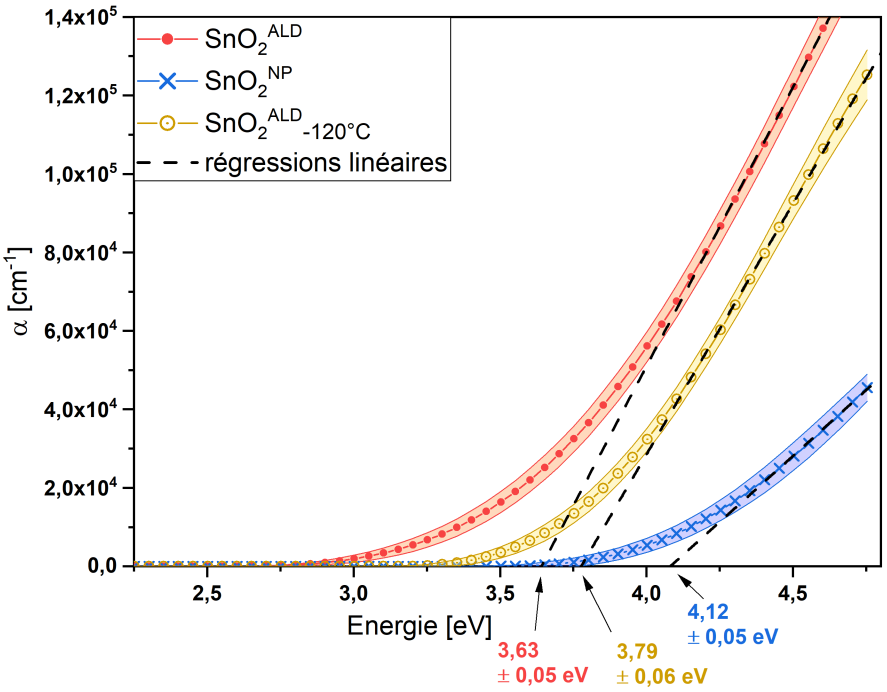

Figure 6.17. – Valeurs moyennes et écart-types du coefficient d'absorption issues des mesures d'éllipsométrie sur échantillons de c-Si/SnO_2^{ALD}-120 °C, c-Si/SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et c-Si/SnO_2^{NP}.

$0{,}73 \pm 0{,}05$ Ω cm reste toutefois largement inférieure à celle des couches de SnO_2^{NP} de référence. En conséquence, des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C ne devraient pas être pas voir leur résistance série limitée par la résistivité de cette couche en elle-même.

On remarque en figure 6.19.b que l'augmentation de résistivité pour les couches de SnO_2^{ALD}-120 °C est liée à la fois à une réduction de la mobilité de porteurs de charge et à la réduction de leur concentration volumique par rapport au cas des couches de SnO_2^{ALD} déposées à 150 °C. La baisse simultanée de ces deux propriétés avec la température de dépôt est quant à elle contradictoire avec ce que peuvent montrer Choi *et al.* pour un procédé ALD pourtant similaire [137].

La réduction de la concentration de porteurs pourrait permettre un amoindrissement des recombinaisons non-radiatives à l'interface avec la Pvk [201]. Ceci aurait un effet bénéfique sur les performances des cellules à base de Pvk. En revanche la diminution d'un ordre de grandeur de la mobilité des électrons libres ne préfigure pas d'amélioration de l'extraction des électrons de la Pvk vers le contact [26,139,182]. Néanmoins, il existe des cas rapportés dans la littérature pour lesquels une faible mobilité ne se révèle finalement pas limitante en dispositif. Il peut ainsi être lu dans les travaux de Barbé *et al.* qu'une ESL en SnO_2 amorphe (déposée par voie liquide dans leur cas) présentant une mobilité de l'ordre de 10^{-8} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ a tout de même permis l'obtention de cellules SJ Pvk fonctionnelles bien que marquées par une forte hystérèse [20]. Selon cette étude, un alignement des bandes de conduction plus favorable à la jonction ESL/Pvk agit plus fortement sur les performances, notamment le FF que la mobilité des porteurs dans les

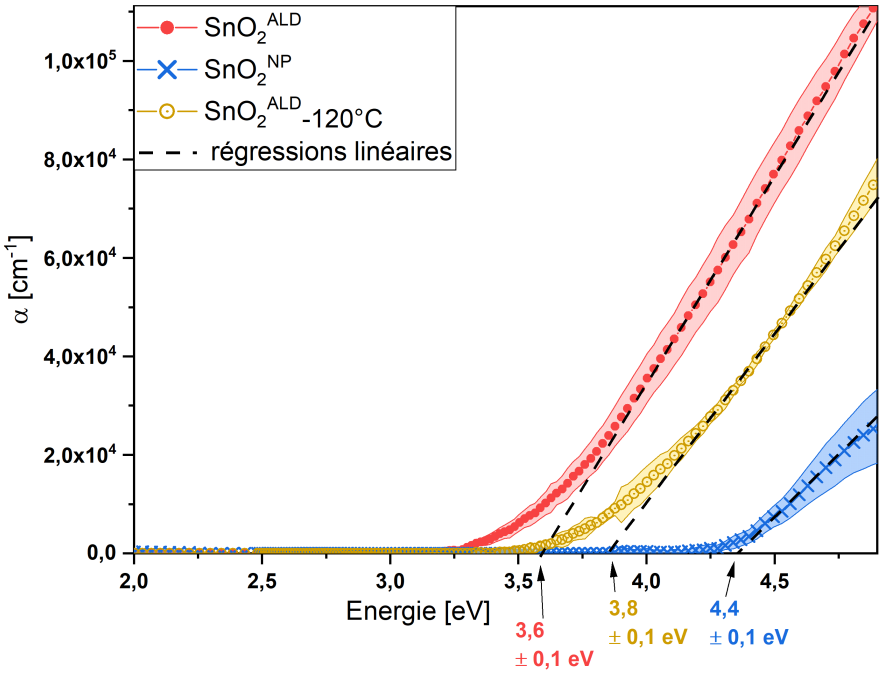

Figure 6.18. – Dispersions du coefficient d'absorption calculées à partir de mesures de spectrophotométrie sur échantillons de quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C, de quartz/SnO_2^{ALD} et de quartz/SnO_2^{NP}.

Table 6.2. – Valeurs moyennes et écart-types des propriétés optiques des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C analysées dans ce chapitre en comparaison de celles du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et de celles du SnO_2^{NP} de référence. Les valeurs de gap optiques sont des estimations issues des spectres du coefficients d'absorptions obtenus à partir des mesures par ellipsométrie.

	T_{eff} [%] (300 – 800 nm)	T_{eff} [%] (750 – 1 100 nm)	$n(\lambda = 590$ nm)	E_g [eV]
SnO_2^{NP} (référence)	91 ± 1	92 ± 1	$1{,}61 \pm 0{,}01$	$4{,}12 \pm 0{,}05$
SnO_2^{ALD}	$83{,}1 \pm 0{,}5$	$91{,}0 \pm 0{,}5$	$1{,}93 \pm 0{,}02$	$3{,}63 \pm 0{,}05$
SnO_2^{ALD}-120 °C	$85{,}6 \pm 0{,}3$	$91{,}7 \pm 0{,}2$	$1{,}87 \pm 0{,}02$	$3{,}79 \pm 0{,}06$

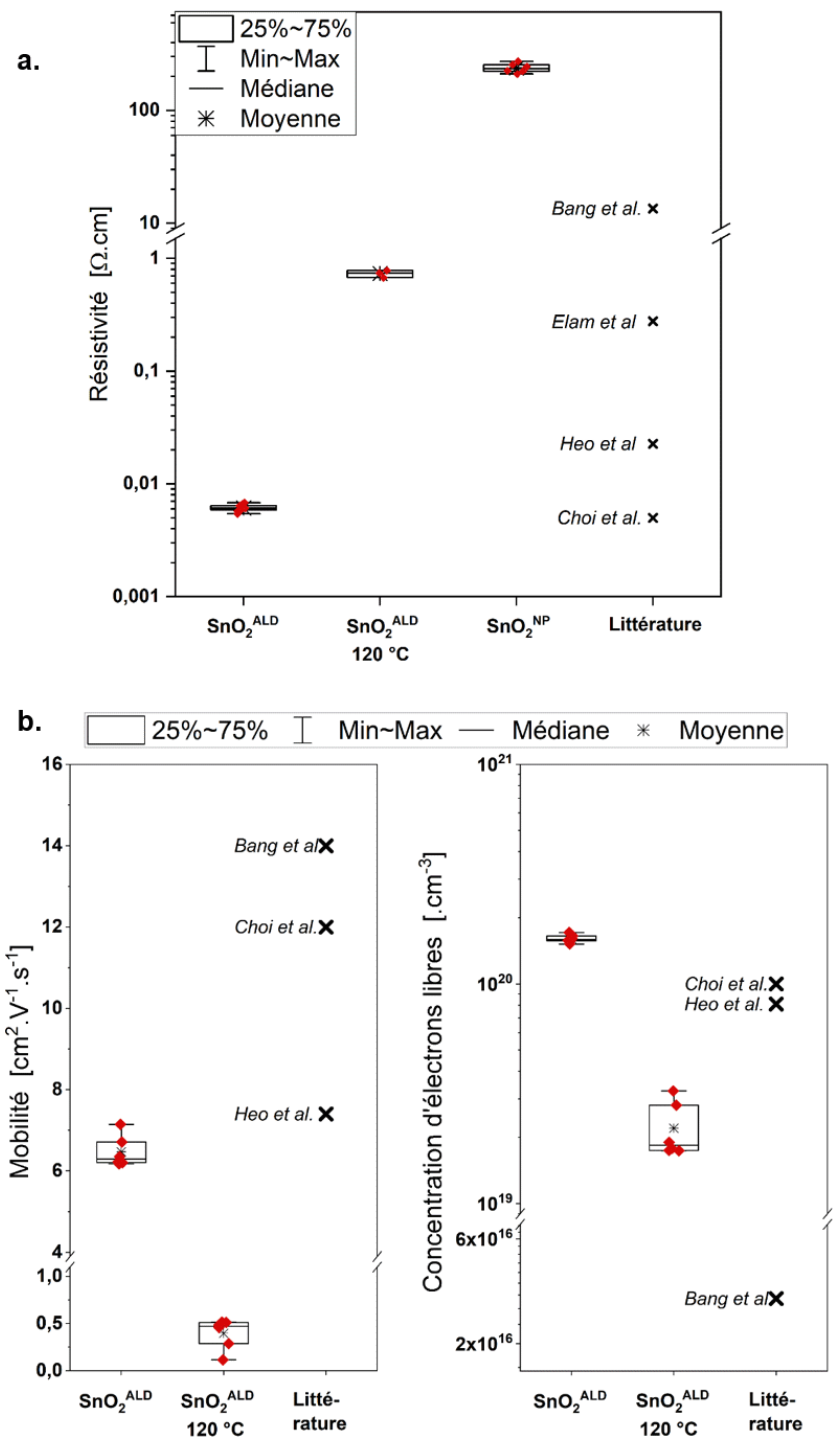

Figure 6.19. – Statistiques sur les valeurs de résistivité de couches de SnO_2^{ALD}, de SnO_2^{ALD}-120 °C et de SnO_2^{NP} (a.) et sur les valeurs de mobilité et de concentration d'électrons libres dans les couches de SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{ALD}-120 °C (b.). Des valeurs issues de la littérature pour des dépôts à 150 °C sont également représentées [135, 137, 174, 181].

couches de transports.

6.2.1.3. Étude du travail de sortie

Vis-à-vis du dernier point évoqué concernant l'alignement des bandes avec la Pvk, des mesures de travaux de sortie par KPFM ont été réalisées sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C. Le tableau 6.3 permet de comparer la valeur moyenne du travail de sortie caractérisée pour ce type d'empilements par rapport aux valeurs mesurées par KPFM sur des échantillons de verre/ITO/SnO_2^{NP} et verre/ITO/SnO_2^{ALD} (pour lesquels la couche à été déposée à 150 °C).

On voit que le travail de sortie du SnO_2^{ALD}-120 °C, en moyenne égal à $\varphi \approx 4{,}7 \pm 0{,}1$ eV, est inférieur à celui mesuré pour les couches de SnO_2^{ALD} déposées selon le procédé standard à 150 °C. Ce résultat indique donc qu'une température de procédé ALD plus faible réduit le travail de sortie, en accord avec différents résultats qui peuvent être consultés dans la littérature [126, 171]. Selon les travaux de Batzil *et al.* [173], le groupe de Martinez-puente *et al.* estime que la baisse du travail de sortie survient lorsque les films sont moins cristallins, ce qu'ils corrèlent à de plus faibles températures de dépôt. Ils ajoutent également que la baisse du travail de sortie serait également corrélé à une diminution de la concentration en oxygène dans les films [126], laquelle serait amoindrie pour des dépôts à basse température. Ce dernier point est toutefois à modérer au vu de nos propres résultats sur la concentration en O élevée dans les films de SnO_2^{NP} (se référer au paragraphe 3.1.1, chapitre 3), qui présentent néanmoins un travail de sortie nettement inférieur à celui du SnO_2^{ALD} (voir tableau 6.3).

Table 6.3. – Valeur moyenne du travail de sortie obtenu par KPFM sur une couche de SnO_2^{ALD}-120 °C comparée à celle obtenue par la même technique sur SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C.

	SnO_2^{NP}	SnO_2^{ALD}-150 °C	SnO_2^{ALD}-120 °C
φ [eV]	$4{,}40 \pm 0{,}05$	$4{,}90 \pm 0{,}05$	$4{,}7 \pm 0{,}1$

6.2.2. Évaluation de l'impact de la température de croissance ALD sur la formation de films de Pvk

Comme pour les parties précédentes, la spectrophotométrie UV-visible-nIR a été utilisée pour caractériser un éventuel impact sur les propriétés des films de Pvk lorsque la couche de SnO_2^{ALD} sous-jacente est déposée à 120 °C. On note tout d'abord la superposition des spectres d'absorption en figure 6.20, en particulier au niveau de la marche d'absorption de la Pvk, vers 750 nm. Les représentations de Tauc du coefficient d'absorption issu des mesures de spectrophotométrie sur échantillons de verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C/Pvk sont visibles en figure 6.21. Il est à noter ici que bien que des mesures d'angles de gouttes n'aient pas été réalisées, un traitement UV-O_3 s'est révélé tout aussi néces-

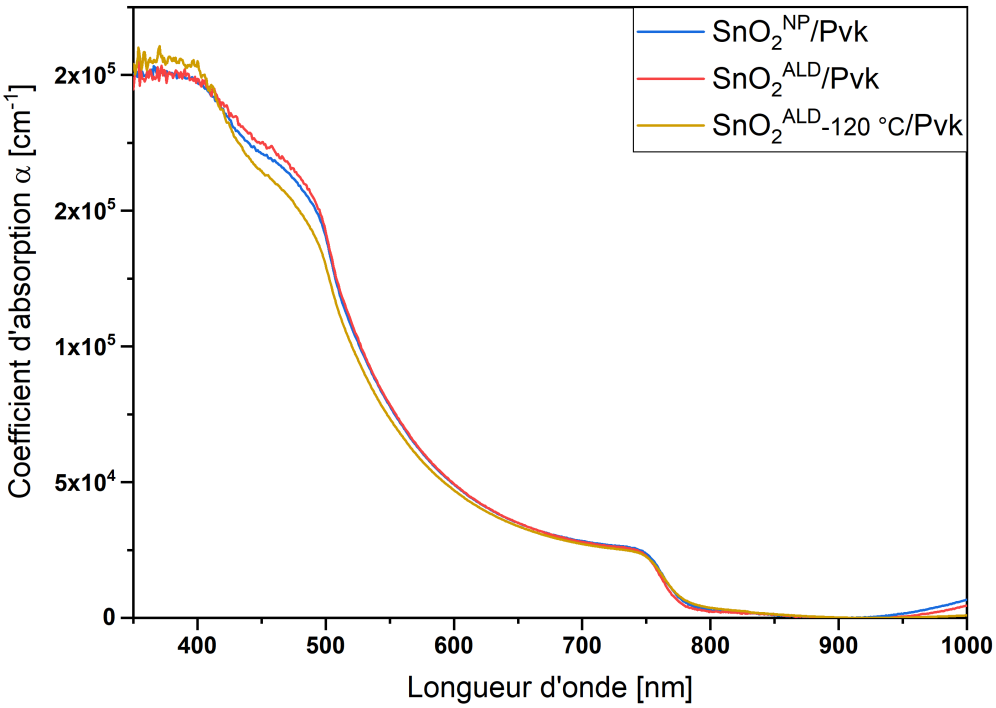

Figure 6.20. – Spectre d'absorption de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C comparé à des spectres d'absorption représentatifs d'un empilement de verre/ITO/SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et de verre/ITO/SnO_2^{NP}.

saire à l'étalement de la solution des précurseurs de Pvk lors du dépôt sur SnO_2^{ALD}-120 °C que sur le SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C. Ce traitement a donc été effectué avant tout dépôt de Pvk sur les couches de SnO_2^{ALD}-120 °C.

On observe que la régression linéaire sur la marche d'absorption de la Pvk pointe encore une fois une valeur de gap optique de $E_g \approx 1{,}61 \pm 0{,}02$ eV. Ce résultat confirme que la stœchiométrie de la phase active dans les films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD}-120 °C est identique au premier ordre à celle des films de Pvk de référence. Il peut cependant être noté au niveau du bas de la marche d'absorption que la dispersion du coefficient d'absorption de la Pvk sur SnO_2^{ALD}-120 °C ne se superpose pas aux spectres issus des mesures sur empilements de verre/ITO/SnO_2^{ALD} déposés à 150 °C et de verre/ITO/SnO_2^{NP}. En l'occurrence, on observe ici une énergie d'Urbach plus élevée pour les films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD}-120 °C. Ceci pourrait témoigner d'un taux de niveaux pièges intra-gap plus important pour les films déposés sur SnO_2^{ALD}-120 °C, impliquant de plus nombreuses recombinaisons non-radiatives [26]. Toutefois les résultats sur SnO_2^{ALD}-120 °C étant tous issus d'échantillons d'un lot de fabrication de films de Pvk spécifique, il faudrait plus de données pour vérifier leur reproductibilité. Ceci et l'usage de techniques de caractérisation plus précises, telle que la spectroscopie de déflection photo-thermique permettrait de conclure sur cette question [227].

Les diffractogrammes en figure 6.22 soulignent également la similitude de la structure cristalline des films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD}-120 °C avec les films déposés sur SnO_2^{NP} ou SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C. On n'observe pas d'autres phases cristallines que celles

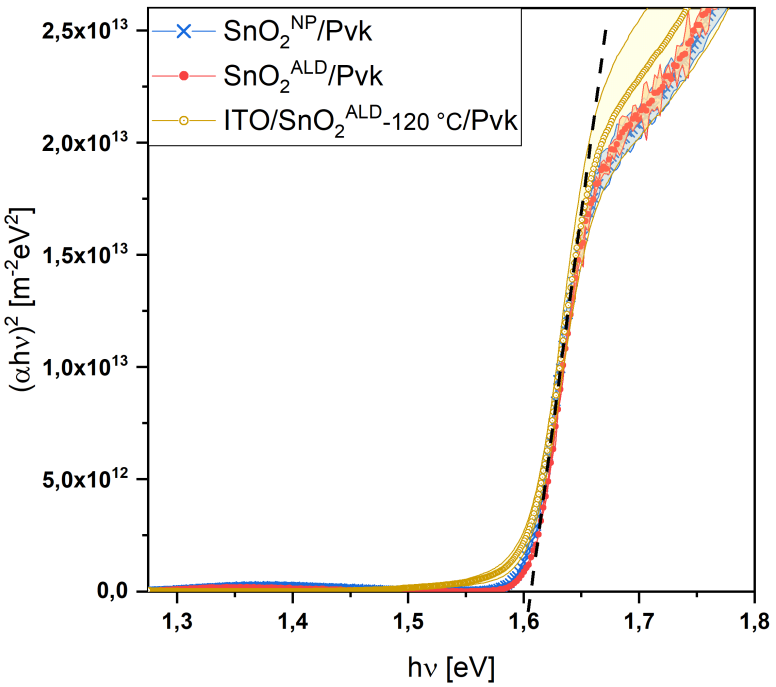

Figure 6.21. – Représentation de Tauc de la dispersion du coefficient d'absorption de films de Pvk déposés sur verre/ITO/SnO_2^{ALD}-120 °C comparé à des spectres d'absorption représentatifs d'un empilement de verre/ITO/SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et de verre/ITO/SnO_2^{NP}.

déjà identifiées au chapitre 3 (sous-partie 3.2.3).

On peut donc ici conclure que le fait de déposer la couche sous-jacente de SnO_2^{ALD} à 120 °C n'impacte pas significativement la stœchiométrie ni la structure cristalline des films de Pvk. Une augmentation des niveaux de défauts intra-gap peut en revanche survenir, ce qui pourrait causer une baisse éventuelle de la V_{OC} en favorisant des recombinaisons non-radiatives.

6.2.3. Analyse du comportement de cellules Pvk intégrant une ESL en SnO_2 déposé par ALD à 120 °C

Les différences de propriétés des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C par rapport à celles de SnO_2^{ALD} laissent supposer d'éventuelles différences de comportement une fois intégrées comme ESL en cellules à base de Pvk. De plus, les similitudes des films de Pvk mises en évidence précédemment permettraient alors d'identifier les changements de comportemnents non reliés à la J_{SC}, aux seules variations des propriétés de l'ESL. Par conséquent, des cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C au lieu d'une en SnO_2^{ALD} ont été fabriquées. Les caractéristiques J(V) d'une cellule représentative intégrant une telle ESL peuvent être comparées à celles de cellules dont l'ESL est en SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C et en SnO_2^{NP} sur la figure 6.23.

On constate que le comportement sous illumination de la cellule SJ Pvk intégrant du SnO_2^{ALD}-120 °C présente des similitudes et quelques différences par rapport à celui de la cellule intégrant du SnO_2^{ALD}. Ainsi, on voit en figure 6.23 et dans le tableau 6.4 que ni

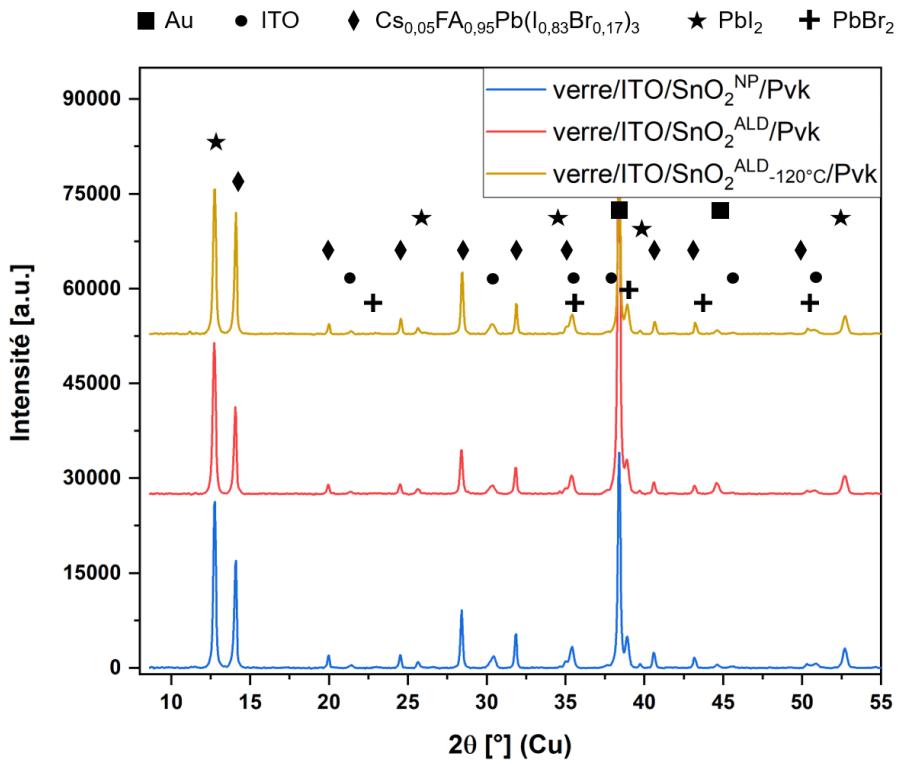

Figure 6.22. – Diffractogrammes issus de caractérisations par DRX sur des cellules SJ Pvk intégrant une couche de SnO_2^{ALD}-120 °C, de SnO_2^{NP} de référence ou de SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C.

la V_{OC} ni le FF ne sont améliorés dans le cas de l'ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C. Encore une fois, on remarque que la limitation de ces grandeurs est due à la rupture de pente sur l'intervalle [500 ; 1200] mV qui vient déformer la courbe caractéristique de diode. Cette rupture de pente indique donc que le SnO_2^{ALD}-120 °C forme toujours à l'interface avec la Pvk une barrière de potentiel entravant l'extraction des électrons [200].

L'absence de pente autour de 0 V suggère une réduction des courants de fuites par rapport au cas du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C. Ceci pourrait être corrélé à un meilleur blocage des trous, comme semble l'indiquer la tension de claquage repoussée aux alentours de 1 V de polarisation inverse.

En revanche, aucune amélioration de la J_{SC} n'est notée (voir tableau 6.4). Comme pour la cellule à base de SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C, ceci laisse supposer un problème de génération ou de collection de porteurs. Les résultats de caractérisations optiques ayant pu montrer que la transmission optique de la couche de SnO_2^{ALD}-120 °C reste inférieure à celle du SnO_2^{NP} aux faibles longueurs d'onde (voir 6.15 sous-partie 6.2.1), une baisse de la photogénération dans l'absorbeur est attendue par rapport au cas de référence. Ne voyant pas de variation de la V_{OC} par rapport au cas du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C, l'absence d'amélioration de la J_{SC} ne semble pas corrélée à un taux de recombinaisons non-radiatives plus important. Bien que la transmission du SnO_2^{ALD}-120 °C soit légè-

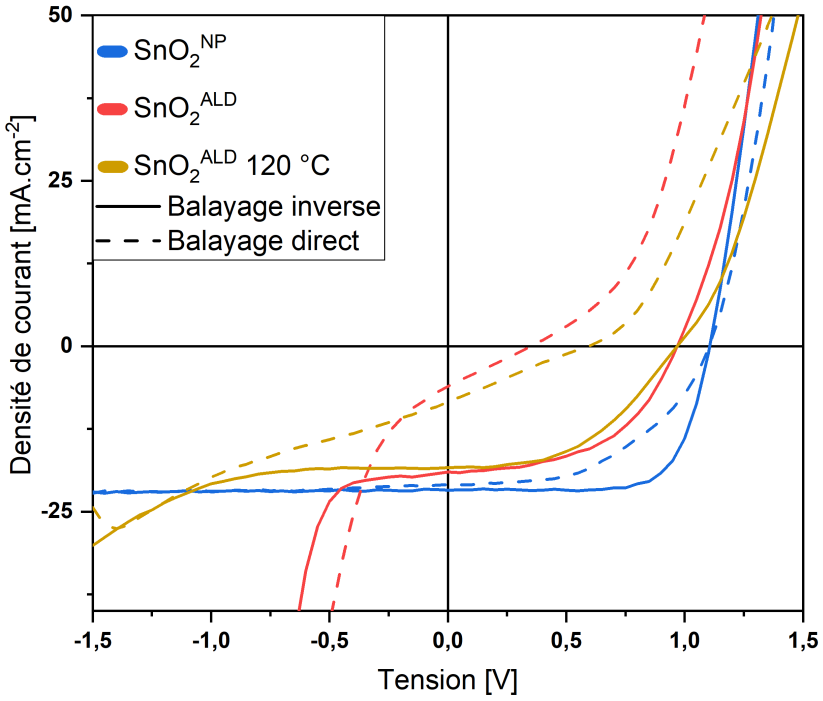

Figure 6.23. – Courbes J(V) sous illumination de cellules SJ Pvk intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C, en SnO_2^{ALD} ou en SnO_2^{NP} de référence.

rement supérieure, aux faibles longueurs d'onde, à celle du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C, l'absence d'amélioration de la J_{SC} suggère que le plus faible indice de réfraction n puisse induire un saut d'indice plus défavorable entre l'ITO et la Pvk.

Enfin, on constate que, sans amélioration par rapport au cas du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C, les cellules intégrant une ESL en SnO_2^{ALD}-120 °C présentent une hystérèse très marquée. Par conséquent, malgré une augmentation potentielle du blocage des trous, les cellules à base de SnO_2^{ALD}-120 °C présentent toujours un déséquilibre entre le transport des trous et des électrons. Comme pour le cas du SnO_2^{ALD} déposé à 150 °C, ceci pourrait être lié :

- tout d'abord à la barrière de potentiel entravant l'extraction des électrons ;
- et à la faible mobilité électronique des couches de SnO_2^{ALD}-120 °C mise en évidence en sous-partie 6.2.1.2 en accord avec ce qui peut être lu dans la littérature [26, 93, 182].

Table 6.4. – Valeurs moyennes et écart-types des grandeurs caractéristiques J_{SC}, V_{OC}, FF et η des populations de cellules SJ Pvk employant une couche de SnO_2^{ALD}-120 °C comme ESL comparées aux valeurs sur cellules intégrant une couche de SnO_2^{ALD} (déposé à 150 °C) ou de SnO_2^{NP}.

ESL	J_{SC} [mA cm^{-2}]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
SnO_2^{NP} (référence)	21,1 ± 0,5	1,08 ± 0,05	69 ± 5	15,7 ± 2,0
SnO_2^{ALD}-150 °C	18,5 ± 0,5	0,88 ± 0,1	43 ± 10	7,5 ± 3,0
SnO_2^{ALD}-120 °C	15,5 ± 0,3	0,95 ± ± 0,03	44 ± ś2	6,6 ± 1,8

6.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour objet d'étudier l'influence d'une modification du procédé de fabrication d'une couche mince en SnO_2^{ALD} sur son comportement en tant qu'ESL dans les cellules à base de Pvk. Deux modifications de procédés ont pu être analysées : l'ajout d'un recuit thermique sous air et la modification de la température de croissance lors du dépôt ALD.

Il a ainsi été vu que les recuits à 180 °C, 240 °C ou 300 °C n'ont engendré que des variations modérées des propriétés du SnO_2^{ALD} comparativement aux modifications qu'ils ont pu induire pour les couches de SnO_2^{NP} ou par rapport à ce qui peut être vu dans la littérature [26, 29]. En particulier, aucun impact sur le gap optique n'est remarqué après un recuit et la conductivité des couches de SnO_2^{ALD} varie légèrement avec un minimum pour un recuit d'une heure à 240 °C. Ses variations avec les recuits suivent celle de la mobilité électronique tandis que la concentration d'électrons dans la bande de conduction des couches de SnO_2^{ALD} tend à décroître légèrement après des recuits d'une heure à une température supérieure ou égale à 240 °C. En outre, aucun effet du recuit n'est observé sur la formation d'un film de Pvk. L'intégration de couches de SnO_2^{ALD} recuites en cellules SJ Pvk n'a alors pas profondément modifié le comportement de ces dernières. Ainsi, contrairement à ce que montrent plusieurs autres études [27–29], un recuit, notamment à 180 °C ne semble pas permettre systématiquement l'ajustement des propriétés du SnO_2^{ALD} vis à vis de sa fonction d'ESL.

La réduction de la température de dépôt de SnO_2^{ALD} à 120 °C a eu plus d'impact sur les propriétés de ces couches. Notamment, le gap optique est élargi, la résistivité électrique est accrue en raison d'une baisse conjointe de la mobilité et de la concentration des électrons) et le travail de sorti est quant à lui amoindri pour ces couches de SnO_2^{ALD} déposée à plus basse température. Ces changements de propriétés se retrouvent en partie dans la littérature et laissent supposer que la modification de la température de croissance pourrait impacter d'autres propriétés, telles que l'affinité électronique [126, 171]. Par ailleurs, aucun impact majeur sur la structure cristalline et le gap optique des films de Pvk n'a été identifié bien qu'une plus forte énergie d'Urbach ait été notée pour les films de Pvk déposés sur SnO_2^{ALD}-120 °C par rapport à ceux de référence. L'intégration de telles couches en tant qu'ESL dans les cellules SJ Pvk n'a toutefois pas non plus montré

d'influence majeure sur le comportement et les performances de ces cellules. En particulier, la présence d'une rupture de pente et une forte hystérèse sont observées. Néanmoins, la valeur de tension inverse de claquage est augmentée ce qui indique un meilleur blocage des trous, potentiellement dû au plus grand gap optique du SnO_2^{ALD}-120 °C [126].

Afin de mieux comprendre les différents impacts que des recuits ou des températures de procédé ALD différentes peuvent induire, d'autres caractérisations propres à l'analyse de l'interface avec la Pvk (UPS, ToF-SIMS, HAXPES) auraient tout intérêt à être conduites, tel que dans le chapitre 5. Par ailleurs, si le SnO_2^{ALD} déposé selon le procédé standard à 150 °C s'est montré que peu impacté par les recuits thermiques, il pourrait être intéressant d'étudier l'influence de tels recuits sur une couche de SnO_2^{ALD} déposée à 120 °C. De même, en lien avec la littérature, d'autres températures de dépôt encore plus basses pourraient éventuellement être analysées [24, 28, 29], ainsi que l'emploi de divers traitements de surface [118].

Conclusion générale et perspectives

Rappel des objectifs et résumé des principales conclusions

Cette thèse s'inscrit au cœur de l'enjeu global du développement de procédés industriellement pertinents pour le dépôt de couches fonctionnelles fiables permettant la fabrication de cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si de grande surface. Face à cette problématique, l'objectif de ces travaux de thèse a été d'évaluer l'influence d'une intégration par ALD d'une ESL en SnO_2 au sein des cellules photovoltaïques à base de Pvk d'architecture NIP. Pour cela, la démarche a tout d'abord consisté à caractériser en détail les différences de propriétés physico-chimiques entre des couches minces de SnO_2^{ALD} et des couches de SnO_2^{NP} de référence ainsi que celles de films de Pvk déposées sur ces deux types de SnO_2. Il a pu être conclu, entre autres, que les propriétés de la couche de SnO_2^{ALD} analysées jusque-là n'étaient pas limitantes *a priori* pour un emploi en tant qu'ESL. Les résultats de ces caractérisations ont alors servi de base pour l'examen du comportement des cellules à base de Pvk utilisant du SnO_2^{ALD} comme ESL. Cet examen a montré de profondes limitations des performances par rapport aux cellules de références, liées à des problématiques d'extraction des électrons et de recombinaisons non-radiatives. Au vu de l'origine suspectée des limitations dans le comportement de ces cellules, le travail s'est ensuite focalisé sur l'analyse de propriétés physico-chimiques de l'interface SnO_2/Pvk en comparant le cas du SnO_2^{ALD} au cas du SnO_2^{NP} de référence. Ces études ont tout d'abord mis en évidence une barrière de potentiel à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk pouvant certainement entraver l'extraction des électrons hors de la Pvk en dispositif mais aussi favoriser les recombinaisons non-radiatives. En outre, ces études d'interface ont également dévoilé une probable déficience en oxygène à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk tandis qu'il y aurait une accumulation d'espèces à base de $-PbBr$ aux interfaces SnO_2^{NP}/Pvk et ITO/SnO_2^{NP}. Enfin un dernier axe de travail a étudié l'impact de modifications des propriétés de couches de SnO_2^{ALD} sur leur fonctionnalité en tant qu'ESL. Il a ainsi pu être vu que contrairement à certains travaux de la littérature, l'ajout d'un recuit thermique sous air des couches de SnO_2^{ALD} ne conduit qu'à des modifications limitées de leurs propriétés, et n'engendre pas de changement significatif du comportement des cellules SJ Pvk. De plus, alors que les couches de SnO_2^{ALD}-120 °C présentent des différences plus marquées avec les couches de SnO_2^{ALD} déposées à 150 °C, leur intégration en cellule SJ Pvk n'a conduit qu'à une modification modérée du comportement des cellules. Pour de plus amples détails, les conclusions approfondies qui ont pu être établies au cours de ces travaux sont résumées en fin de chaque chapitre (se référer aux sections 3.3 du chapitre 3, 4.5 du chapitre 4, 5.3 du chapitre 5 et 6.3 du chapitre 6 respectivement).

Perspectives

L'ensemble des travaux réalisés au cours de ce projet de thèse tout comme les limites à ces études permettent d'envisager différentes perspectives dans le but de dépasser les limitations rencontrées à l'emploi de SnO_2^{ALD} comme ESL dans les cellules à base de Pvk et ainsi pouvoir rendre ces couches fonctionnelles. En outre, la synthèse de l'ensemble des résultats permet également de tirer divers enseignements généraux sur la gestion des interfaces au sein des dispositifs à base de Pvk.

Ainsi, face aux deux limitations majeures du SnO_2^{ALD} mises en évidence dans ces travaux, qui sont l'alignement défavorable des bandes et le fort taux de recombinaison à l'interface avec la Pvk (voir chapitre 4), de nombreuses pistes d'améliorations supplémentaires peuvent être envisagées. Tout d'abord, en lien avec le dernier chapitre de ce mémoire (chapitre 6), l'étude des recuits des couches de SnO_2^{ALD} pourrait être étendue à une plus grande gamme de température. En particulier, si l'accroissement de la mobilité conjoint à la baisse de la concentration de porteurs se poursuivent pour des recuits sous air supérieurs à 300 °C, ces propriétés électriques pourraient se rapprocher de celles de la littérature [135, 137, 174, 181]. En outre, au vu des résultats d'autres études [28, 29] et ceux du chapitre 6, des recuits sur des couches de SnO_2^{ALD} déposées à une température de 120 °C voire inférieure pourraient avoir de bien plus forts impacts sur les propriétés de ces couches et leur fonctionnalité en tant qu'ESL que dans le cas des couches déposées à 150 °C. De plus, sachant le lien entre la quantité de lacunes d'oxygène et le dopage du SnO_2 [107, 131, 173], il pourrait être intéressant d'investiguer l'impact de recuits sous différentes atmosphères, notamment pauvres (N_2 par exemple) ou riches (O_2) en oxygène. L'étude de ces différents recuits demanderait toutefois d'intégrer des caractérisations d'interface comme celles présentées en chapitre 5 afin de déterminer l'impact de ces recuits sur les alignements de bandes avec la Pvk notamment.

À ce sujet, une étude plus approfondie de l'influence de l'état de surface du SnO_2^{ALD} de manière générale sur sa fonction d'ESL pour la Pvk pourrait également être menée. En particulier, au vu de son impact sur l'énergie de surface (voir paragraphe 3.1.5, chapitre 3), l'évaluation de l'influence d'un traitement UV-O_3 sur la chimie de surface du SnO_2^{ALD} et l'impact que cela peut avoir sur le travail de sortie et l'affinité électronique du SnO_2^{ALD} et donc sur l'alignement des bandes avec la Pvk serait une étude pertinente à conduire en complément de ces travaux de thèse. En gardant à l'esprit que le traitement UV-O_3 s'avère nécessaire à l'obtention d'un film uniforme, l'ESL bi-couche $\{SnO_2^{NP}/SnO_2^{ALD}\}$ et ses propriétés de mouillabilité améliorée par rapport à une simple couche de SnO_2^{ALD} pourrait être un support de test intéressant pour mener cette étude.

D'autres types de traitements de surface (par irradiation aux micro-ondes par exemple [181]) ou plus communément, l'intégration d'espèces passivantes sur le SnO_2^{ALD} (SAM ou ultra-fine couche de matériaux passivants) qui permettent l'étalement de la solution de Pvk tout en modifiant avantageusement les propriétés du SnO_2^{ALD} vis-à-vis de la Pvk pourraient également être investiguées et comparées aux effets de l'UV-O_3 [65, 117, 228–231]. En outre, il est hautement probable que les propriétés telles que le travail de sortie, l'énergie de surface et l'environnement chimique en surface d'une couche de matériau soient sensibles à diverses pollutions, notamment par adsorption d'impuretés. Comme autre perspective d'étude, on pourrait ainsi s'interroger à propos de l'influence des différents environnements atmosphériques que peut connaître la couche

de SnO_2^{ALD} de son dépôt à son intégration en tant qu'ESL, sur son efficacité en dispositif. Cette question, qui peut s'appliquer à l'ensemble des couches qui constituent les cellules, pourrait potentiellement permettre de savoir quel niveau de contrôle de l'environnement de fabrication serait à garantir.

De plus, des modifications des propriétés électriques, optiques mais aussi du travail de sortie et de l'affinité électronique pourraient être examinées par un dopage du SnO_2^{ALD} [93]. En effet, la technique même de l'ALD est relativement bien adaptée à la modification des couches de SnO_2 par ajout d'un autre matériau [1] comme du zinc (Zn) pour former un oxyde d'étain dopé au zinc SnO_2 :Zn [74].

Enfin, vérifier puis comprendre l'origine de la création d'étain métallique détectée à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk (voir chapitre 5) ainsi que son influence sur le fonctionnement des dispositifs apparaît comme une analyse essentielle aux conclusions potentiellement déterminantes. En effet, ces résultats semblent pointer une influence du dépôt de Pvk lui-même sur la nature chimique du SnO_2^{ALD} qui nécessiterait d'être identifiée pour pouvoir solutionner les problématiques d'interface soulignées au cours de ces travaux. En parallèle, il pourrait être intéressant de bien comprendre l'impact de l'accumulation de la phase à base de $-PbBr$ à l'interface SnO_2^{NP}/Pvk mise en évidence aussi en chapitre 5. Notamment, l'hypothèse d'un effet passivant des éventuels défauts d'interface semble importante à examiner et permettrait alors éventuellement d'imaginer de nouvelles pistes de passivation d'interface.

L'ensemble de ces travaux de thèse et des différentes perspectives d'études envisagées jusqu'ici soulignent l'importance d'une compréhension fine des interactions physico-chimiques à l'interface ESL/Pvk. La caractérisation poussée des interfaces pour tout couple ESL – Pvk, ou HSL – Pvk et même plus généralement tout couple couche sélective – absorbeur est primordiale. Pour cela, une approche telle que présentée dans ces travaux, propre au cas SnO_2^{ALD} – Pvk et basée sur une analyse des propriétés en volume des couches puis de leur interface, semble adéquate. Ce type d'étude pourrait cependant bénéficier de l'ajout de diverses techniques de caractérisations supplémentaires. En particulier, concernant la problématique des recombinaisons non-radiatives engendrées par le SnO_2^{ALD}, la mise en œuvre de caractérisations dédiées à l'analyse de ces phénomènes et de leur causes, notamment les défauts intra-gap, pourrait être enrichissante. Des caractérisations par IPES ou cathodoluminescence pourraient ainsi permettre d'identifier la présence de défauts intra-gap en complément des mesures UPS [161, 232]. L'usage de la spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) pourrait également être étudiée comme caractérisation complémentaire pour l'identification de défauts causant des états pièges profonds dans le gap à l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk [233]. Enfin, des mesures de photoluminescence résolues en temps pourraient permettre d'en apprendre plus sur les différentes dynamiques d'extraction des charges et ainsi aider l'amélioration de la vitesse d'extraction des charges [234].

L'application d'une telle approche (qui combine les études d'interface telles que menées au cours de cette thèse et les caractérisations supplémentaires évoquées) pour tout

1. En créant des *super-cycles* ALD composés de x sous-cycles de croissance de SnO_2 et de y sous-cycles de croissance d'un autre matériau.

couple couche sélective – Pvk pourrait ainsi aider au développement plus global de cellules SJ Pvk et tandem Pvk/c-Si. Cela amène à nouveau des perspectives en lien avec ces travaux de thèse. Tout d'abord le changement de stœchiométrie, notamment le rapport [I]/[Br], de la Pvk employée dans le cas des tandem implique un changement de chimie aux interfaces qui serait intéressant d'investiguer (en lien avec l'étude sur l'impact d'une accumulation de composés −PbBr précédemment mentionnée). De plus, certaines propriétés de la Pvk (notamment le travail de sortie, voir chapitre 5) peuvent être sensibles à la nature du substrat [28,126,171], ce qui peut impacter les interfaces avec les couches sélectives. Une étude approfondie de l'interface SnO_2^{ALD}/Pvk pourrait alors être menée en intégrant un substrat, idéalement texturé, qui soit le plus représentatif possible (selon les moyens de caractérisation employés) d'une sous-cellule c-Si (SHJ ou autre). Cela participerait ainsi au développement de cellules tandem Pvk/c-Si industrialisables vers un emploi dans la production d'électricité décarbonée.

Bibliographie

[1] International Energy Agency. Final consumption – Key World Energy Statistics 2021 – Analysis, April 2022.

[2] Hannah Ritchie, Max Roser, and Pablo Rosado. Energy. *Our World in Data*, November 2020.

[3] R. K. Pachauri, Leo Mayer, and Intergovernmental Panel on Climate Change, editors. *Climate change 2014 : synthesis report*. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2015. OCLC : 914851124.

[4] Uranium Mining Overview - World Nuclear Association.

[5] Ipcc, 2022 : Summary for policymakers. In R. Slade A. Al Khourdajie R. van Diemen D. McCollum M. Pathak S. Some P. Vyas R. Fradera M. Belkacemi A. Hasija G. Lisboa S. Luz J. Malley P.R. Shukla, J. Skea, editor, *Climate Change 2022 : Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022.

[6] énergie solaire.

[7] Tout savoir sur l'effet thermoélectrique | Techniques de l'Ingénieur | Techniques de l'Ingénieur.

[8] David D. Smith, Peter Cousins, Staffan Westerberg, Russelle De Jesus-Tabajonda, Gerly Aniero, and Yu-Chen Shen. Toward the Practical Limits of Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6) :1465–1469, November 2014. Conference Name : IEEE Journal of Photovoltaics.

[9] Martin Green, Ewan Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, and Xiaojing Hao. Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 29(1) :3–15, 2021. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pip.3371.

[10] Jaeki Jeong, Minjin Kim, Jongdeuk Seo, Haizhou Lu, Paramvir Ahlawat, Aditya Mishra, Yingguo Yang, Michael A. Hope, Felix T. Eickemeyer, Maengsuk Kim, Yung Jin Yoon, In Woo Choi, Barbara Primera Darwich, Seung Ju Choi, Yimhyun Jo, Jun Hee Lee, Bright Walker, Shaik M. Zakeeruddin, Lyndon Emsley, Ursula Rothlisberger, Anders Hagfeldt, Dong Suk Kim, Michael Grätzel, and Jin Young Kim. Pseudo-halide anion engineering for alpha-FAPbI 3 perovskite solar cells. *Nature*, pages 1–5, April 2021. Publisher : Nature Publishing Group.

[11] Moritz H. Futscher and Bruno Ehrler. Efficiency Limit of Perovskite/Si Tandem Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 1(4) :863–868, October 2016. Publisher : American Chemical Society.

[12] Niraj N. Lal, Thomas P. White, and Kylie R. Catchpole. Optics and Light Trapping for Tandem Solar Cells on Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6) :1380–1386, November 2014.

[13] Armin Richter, Martin Hermle, and Stefan W. Glunz. Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(4) :1184–1191, October 2013. Conference Name : IEEE Journal of Photovoltaics.

[14] Ajay Kumar Jena, Ashish Kulkarni, and Tsutomu Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics : Background, status, and future prospects. *Chemical Reviews*, 119(5) :3036–3103, 2019.

[15] Jin Young Kim, Jin-Wook Lee, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, and Nam-Gyu Park. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chemical Reviews*, 120(15) :7867–7918, August 2020. Publisher : American Chemical Society.

[16] Weijun Ke, Guojia Fang, Qin Liu, Liangbin Xiong, Pingli Qin, Hong Tao, Jing Wang, Hongwei Lei, Borui Li, Jiawei Wan, Guang Yang, and Yanfa Yan. Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137(21) :6730–6733, June 2015.

[17] Jiaxing Song, Enqiang Zheng, Ji Bian, Xiao-Feng Wang, Wenjing Tian, Yoshitaka Sanehira, and Tsutomu Miyasaka. Low-temperature sno2-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3 :10837–10844, 2015.

[18] Elham Halvani Anaraki, Ahmad Kermanpur, Ludmilla Steier, Konrad Domanski, Taisuke Matsui, Wolfgang Tress, Michael Saliba, Antonio Abate, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, and Juan-Pablo Correa-Baena. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy & Environmental Science*, 9(10) :3128–3134, 2016.

[19] Qi Jiang, Liuqi Zhang, Haolin Wang, Xiaolei Yang, Junhua Meng, Heng Liu, Zhigang Yin, Jinliang Wu, Xingwang Zhang, and Jingbi You. Enhanced electron extraction using SnO2 for high-efficiency planar-structure HC(NH2)2PbI3-based perovskite solar cells. *Nature Energy*, 2(1) :1–7, November 2016. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[20] Jérémy Barbé, Max L. Tietze, Marios Neophytou, Banavoth Murali, Erkki Alarousu, Abdulrahman El Labban, Mutalifu Abulikemu, Wan Yue, Omar F. Mohammed, Iain McCulloch, Aram Amassian, and Silvano Del Gobbo. Amorphous Tin Oxide as a Low-Temperature-Processed Electron-Transport Layer for Organic and Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(13) :11828–11836, April 2017. Publisher : American Chemical Society.

[21] Qi Jiang, Yang Zhao, Xingwang Zhang, Xiaolei Yang, Yong Chen, Zema Chu, Qiufeng Ye, Xingxing Li, Zhigang Yin, and Jingbi You. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics*, 13(7) :460–466, July 2019. Number : 7 Publisher : Nature Publishing Group.

[22] Jason J. Yoo, Gabkyung Seo, Matthew R. Chua, Tae Gwan Park, Yongli Lu, Fabian Rotermund, Young-Ki Kim, Chan Su Moon, Nam Joong Jeon, Juan-Pablo

Correa-Baena, Vladimir Bulović, Seong Sik Shin, Moungi G. Bawendi, and Jangwon Seo. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature*, 590(7847) :587–593, February 2021. Number : 7847 Publisher : Nature Publishing Group.

[23] Hanul Min, Do Yoon Lee, Junu Kim, Gwisu Kim, Kyoung Su Lee, Jongbeom Kim, Min Jae Paik, Young Ki Kim, Kwang S. Kim, Min Gyu Kim, Tae Joo Shin, and Sang Il Seok. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO2 electrodes. *Nature*, 598(7881) :444–450, October 2021. Bandiera_abtest : a Cg_type : Nature Research Journals Number : 7881 Primary_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group Subject_term : Devices for energy harvesting ;Solar cells Subject_term_id : devices-for-energy-harvesting ;solar-cells.

[24] Juan Pablo Correa Baena, Ludmilla Steier, Wolfgang Tress, Michael Saliba, Stefanie Neutzner, Taisuke Matsui, Fabrizio Giordano, T. Jesper Jacobsson, Ajay Ram Srimath Kandada, Shaik M. Zakeeruddin, Annamaria Petrozza, Antonio Abate, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Anders Hagfeldt. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy & Environmental Science*, 8(10) :2928–2934, 2015.

[25] Changlei Wang, Dewei Zhao, Corey R. Grice, Weiqiang Liao, Yue Yu, Alexander Cimaroli, Niraj Shrestha, Paul J. Roland, Jing Chen, Zhenhua Yu, Pei Liu, Nian Cheng, Randy J. Ellingson, Xingzhong Zhao, and Yanfa Yan. Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31) :12080–12087, 2016. Publisher : Royal Society of Chemistry.

[26] Changlei Wang, Chuanxiao Xiao, Yue Yu, Dewei Zhao, Rasha A. Awni, Corey R. Grice, Kiran Ghimire, Iordania Constantinou, Weiqiang Liao, Alexander J. Cimaroli, Pei Liu, Jing Chen, Nikolas J. Podraza, Chun-Sheng Jiang, Mowafak M. Al-Jassim, Xingzhong Zhao, and Yanfa Yan. Understanding and Eliminating Hysteresis for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(17) :1700414, 2017. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201700414.

[27] Meltem F. Aygüler, Alexander G. Hufnagel, Philipp Rieder, Michael Wussler, Wolfram Jaegermann, Thomas Bein, Vladimir Dyakonov, Michiel L. Petrus, Andreas Baumann, and Pablo Docampo. Influence of Fermi Level Alignment with Tin Oxide on the Hysteresis of Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(14) :11414–11419, April 2018. Publisher : American Chemical Society.

[28] Yonghui Lee, Seunghwan Lee, Gabseok Seo, Sanghyun Paek, Kyung Taek Cho, Aron J. Huckaba, Marco Calizzi, Dong-won Choi, Jin-Seong Park, Dongwook Lee, Hyo Joong Lee, Abdullah M. Asiri, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Efficient Planar Perovskite Solar Cells Using Passivated Tin Oxide as an Electron Transport Layer. *Advanced Science*, 5(6) :1800130, June 2018.

[29] Seonghwa Jeong, Seongrok Seo, Hyoungmin Park, and Hyunjung Shin. Atomic layer deposition of a SnO2 electron-transporting layer for planar perovskite solar cells with a power conversion efficiency of 18.3%. *Chemical Communications*, 55(17) :2433–2436, February 2019. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[30] Peter Würfel and Uli Würfel. *Physics of Solar Cells : From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley-VCH, 3 edition, 2016.

[31] Uli Wurfel, Andres Cuevas, and Peter Wurfel. Charge Carrier Separation in Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(1) :461–469, January 2015.

[32] Louise C. Hirst and Nicholas J. Ekins-Daukes. Fundamental losses in solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(3) :286–293, 2011. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pip.1024.

[33] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, 1961.

[34] Qamar Wali, Naveen Kumar Elumalai, Yaseen Iqbal, Ashraf Uddin, and Rajan Jose. Tandem perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 84 :89–110, March 2018.

[35] Jean-Francois Guillemoles, Thomas Kirchartz, David Cahen, and Uwe Rau. Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells. *Nature Photonics*, 13(8) :501–505, August 2019. Number : 8 Publisher : Nature Publishing Group.

[36] Thomas Kirchartz and Uwe Rau. What Makes a Good Solar Cell ? *Advanced Energy Materials*, 8(28) :1703385, 2018. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201703385.

[37] Archana Devasia and Santosh K. Kurinec. Teaching solar cell *I-V* characteristics using SPICE. *American Journal of Physics*, 79(12) :1232–1239, December 2011.

[38] Nam-Gyu Park. Perovskite solar cells : an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 18(2) :65–72, March 2015.

[39] Chuantian Zuo, Henk J. Bolink, Hongwei Han, Jinsong Huang, David Cahen, and Liming Ding. Advances in Perovskite Solar Cells. *Advanced Science*, 3(7) :1500324, July 2016.

[40] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21) :477–485, May 1926.

[41] Zhen Li, Mengjin Yang, Ji-Sang Park, Su-Huai Wei, Joseph J. Berry, and Kai Zhu. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor : Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chemistry of Materials*, 28(1) :284–292, January 2016.

[42] Bumseop Kim, Jeongwoo Kim, and Noejung Park. First-principles identification of the charge-shifting mechanism and ferroelectricity in hybrid halide perovskites. *Scientific Reports*, 10(1) :19635, November 2020. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[43] Michael Saliba, Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Grätzel, Anders Hagfeldt, and Antonio Abate. Perovskite Solar Cells : From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(10) :2554–2569, 2018. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201703226.

[44] David P. McMeekin, Golnaz Sadoughi, Waqaas Rehman, Giles E. Eperon, Michael Saliba, Maximilian T. Hörantner, Amir Haghighirad, Nobuya Sakai, Lars

Korte, Bernd Rech, Michael B. Johnston, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. *Science*, 351(6269) :151–155, January 2016. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.

[45] The Duong, YiLiang Wu, Heping Shen, Jun Peng, Xiao Fu, Daniel Jacobs, Er-Chien Wang, Teng Choon Kho, Kean Chern Fong, Matthew Stocks, Evan Franklin, Andrew Blakers, Ngwe Zin, Keith McIntosh, Wei Li, Yi-Bing Cheng, Thomas P. White, Klaus Weber, and Kylie Catchpole. Rubidium Multication Perovskite with Optimized Bandgap for Perovskite-Silicon Tandem with over 26% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 7(14) :1700228, July 2017.

[46] César Tablero Crespo. Absorption coefficients data of lead iodine perovskites using 14 different organic cations. *Data in Brief*, 27 :104636, December 2019.

[47] Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N. Mandal, and Sang Il Seok. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 13(4) :1764–1769, 2013. PMID : 23517331.

[48] Ying Jiang, Xiao Wang, and Anlian Pan. Properties of Excitons and Photogenerated Charge Carriers in Metal Halide Perovskites. *Advanced Materials*, 31(47) :1806671, 2019. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201806671.

[49] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-Wei Wang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, and Robin J. Nicholas. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11(7) :582–587, July 2015. Number : 7 Publisher : Nature Publishing Group.

[50] N.D. Arora, J.R. Hauser, and D.J. Roulston. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2) :292–295, February 1982. Conference Name : IEEE Transactions on Electron Devices.

[51] Yongbo Yuan and Jinsong Huang. Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability. *Accounts of Chemical Research*, 49(2) :286–293, February 2016.

[52] Wolfgang Tress. Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit – Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination. *Advanced Energy Materials*, 7(14) :1602358, July 2017. Publisher : John Wiley & Sons, Ltd.

[53] K. Xerxes Steirer, Philip Schulz, Glenn Teeter, Vladan Stevanovic, Mengjin Yang, Kai Zhu, and Joseph J. Berry. Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. *ACS Energy Letters*, 1(2) :360–366, August 2016. Publisher : American Chemical Society.

[54] Henry J. Snaith. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature Materials*, 17(5) :372–376, May 2018. Number : 5 Publisher : Nature Publishing Group.

[55] Maksym V. Kovalenko, Loredana Protesescu, and Maryna I. Bodnarchuk. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, 358(6364) :745–750, November 2017. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

[56] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17) :6050–6051, May 2009. Publisher : American Chemical Society.

[57] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2(1) :591, December 2012.

[58] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.-b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196) :542–546, August 2014.

[59] Best Research-Cell Efficiency Chart, 2022.

[60] Martin A Green, Ewan D Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Karsten Bothe, David Hinken, Michael Rauer, and Xiaojing Hao. Solar cell efficiency tables (Version 60). page 15, 2022.

[61] Bethan Charles, Jessica Dillon, Oliver J. Weber, M. Saiful Islam, and Mark T. Weller. Understanding the stability of mixed A-cation lead iodide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(43) :22495–22499, 2017.

[62] Randi Azmi, Esma Ugur, Akmaral Seitkhan, Faisal Aljamaan, Anand S. Subbiah, Jiang Liu, George T. Harrison, Mohamad I. Nugraha, Mathan K. Eswaran, Maxime Babics, Yuan Chen, Fuzong Xu, Thomas G. Allen, Atteq ur Rehman, Chien-Lung Wang, Thomas D. Anthopoulos, Udo Schwingenschlögl, Michele De Bastiani, Erkan Aydin, and Stefaan De Wolf. Damp heat–stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions. *Science*, 376(6588) :73–77, April 2022. Publisher : American Association for the Advancement of Science.

[63] Marcel Roß, Stefanie Severin, Marvin Björn Stutz, Philipp Wagner, Hans Köbler, Martin Favin-Lévêque, Amran Al-Ashouri, Paul Korb, Philipp Tockhorn, Antonio Abate, Bernd Stannowski, Bernd Rech, and Steve Albrecht. Co-Evaporated Formamidinium Lead Iodide Based Perovskites with 1000 h Constant Stability for Fully Textured Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 11(35) :2101460, 2021. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.202101460.

[64] Mingyu Jeong, In Woo Choi, Eun Min Go, Yongjoon Cho, Minjin Kim, Byongkyu Lee, Seonghun Jeong, Yimhyun Jo, Hye Won Choi, Jiyun Lee, Jin-Hyuk Bae, Sang Kyu Kwak, Dong Suk Kim, and Changduk Yang. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. *Science*, 369(6511) :1615–1620, September 2020. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.

[65] Yuquan Ai, Yang Zhang, Jing Song, Tengfei Kong, Yahong Li, Haibing Xie, and Dongqin Bi. In Situ Perovskitoid Engineering at SnO2 Interface toward Highly Efficient and Stable Formamidinium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pages 10567–10573, October 2021. Publisher : American Chemical Society.

[66] Antonio Luque and Antonio Martı. Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 78(26) :4, 1997.

[67] S. P. Bremner, M. Y. Levy, and C. B. Honsberg. Analysis of tandem solar cell efficiencies under AM1.5G spectrum using a rapid flux calculation method. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 16(3) :225–233, May 2008.

[68] Philipp Löper, Bjoern Niesen, Soo-Jin Moon, Sílvia Martín de Nicolas, Jakub Holovsky, Zdenek Remes, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif. Organic–Inorganic Halide Perovskites : Perspectives for Silicon-Based Tandem Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6) :1545–1551, November 2014. Conference Name : IEEE Journal of Photovoltaics.

[69] Jeremie Werner, Florent Sahli, Brett Kamino, Davide Sacchetto, Matthias Brauninger, Arnaud Walter, Christophe Ballif, Matthieu Despeisse, Sylvain Nicolay, Bjoern Niesen, Raphael Monnard, Stefaan De Wolf, Soo-Jin Moon, Loris Barraud, Bertrand Paviet-Salomon, Jonas Geissbuehler, and Christophe Allebe. Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells : Challenges Towards High- Efficiency in 4-Terminal and Monolithic Devices. In *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 3256–3259, Washington, DC, June 2017. IEEE.

[70] Heping Shen, Daniel Walter, Yiliang Wu, Kean Chern Fong, Daniel A. Jacobs, The Duong, Jun Peng, Klaus Weber, Thomas P. White, and Kylie R. Catchpole. Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells : Pathways to Over 30% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 10(13) :1902840, April 2020.

[71] Philipp Tockhorn, Philipp Wagner, Lukas Kegelmann, Johann-Christoph Stang, Mathias Mews, Steve Albrecht, and Lars Korte. Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts. *ACS Applied Energy Materials*, 3(2) :1381–1392, February 2020. Publisher : American Chemical Society.

[72] Henning Schulte-Huxel, Daniel J. Friedman, and Adele C. Tamboli. String-Level Modeling of Two, Three, and Four Terminal Si-Based Tandem Modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8(5) :1370–1375, September 2018.

[73] Yajie Jiang, Ibraheem Almansouri, Shujuan Huang, Trevor Young, Yang Li, Yong Peng, Qicheng Hou, Leone Spiccia, Udo Bach, Yi-Bing Cheng, Martin A. Green, and Anita Ho-Baillie. Optical analysis of perovskite/silicon tandem solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(24) :5679–5689, 2016.

[74] Kevin A. Bush, Axel F. Palmstrom, Zhengshan J. Yu, Mathieu Boccard, Rongrong Cheacharoen, Jonathan P. Mailoa, David P. McMeekin, Robert L. Z. Hoye, Colin D. Bailie, Tomas Leijtens, Ian Marius Peters, Maxmillian C. Minichetti, Nicholas Rolston, Rohit Prasanna, Sarah Sofia, Duncan Harwood, Wen Ma, Farhad

Moghadam, Henry J. Snaith, Tonio Buonassisi, Zachary C. Holman, Stacey F. Bent, and Michael D. McGehee. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nature Energy*, 2(4) :1–7, February 2017. Number : 4 Publisher : Nature Publishing Group.

[75] Amran Al-Ashouri, Eike Köhnen, Bor Li, Artiom Magomedov, Hannes Hempel, Pietro Caprioglio, José A. Márquez, Anna Belen Morales Vilches, Ernestas Kasparavicius, Joel A. Smith, Nga Phung, Dorothee Menzel, Max Grischek, Lukas Kegelmann, Dieter Skroblin, Christian Gollwitzer, Tadas Malinauskas, Marko Jošt, Gašper Matič, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topič, Lars Korte, Antonio Abate, Bernd Stannowski, Dieter Neher, Martin Stolterfoht, Thomas Unold, Vytautas Getautis, and Steve Albrecht. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 370(6522) :1300–1309, December 2020. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Research Article.

[76] Bin Chen, Se-Woong Baek, Yi Hou, Erkan Aydin, Michele De Bastiani, Benjamin Scheffel, Andrew Proppe, Ziru Huang, Mingyang Wei, Ya-Kun Wang, Eui-Hyuk Jung, Thomas G. Allen, Emmanuel Van Kerschaver, F. Pelayo García de Arquer, Makhsud I. Saidaminov, Sjoerd Hoogland, Stefaan De Wolf, and Edward H. Sargent. Enhanced optical path and electron diffusion length enable high-efficiency perovskite tandems. *Nature Communications*, 11(1) :1257, March 2020. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[77] Jingbi You, Ziruo Hong, Yang (Michael) Yang, Qi Chen, Min Cai, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Shirong Lu, Yongsheng Liu, Huanping Zhou, and Yang Yang. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano*, 8(2) :1674–1680, February 2014. Publisher : American Chemical Society.

[78] Jong Hoon Park, Jangwon Seo, Sangman Park, Seong Sik Shin, Young Chan Kim, Nam Joong Jeon, Hee-Won Shin, Tae Kyu Ahn, Jun Hong Noh, Sung Cheol Yoon, Cheol Seong Hwang, and Sang Il Seok. Efficient CH3NH3PbI3 Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition. *Advanced Materials*, 27(27) :4013–4019, 2015. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201500523.

[79] Seongrok Seo, Ik Jae Park, Myungjun Kim, Seonhee Lee, Changdeuck Bae, Hyun Suk Jung, Nam-Gyu Park, Jin Young Kim, and Hyunjung Shin. An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic–inorganic hybrid perovskite solar cells. *Nanoscale*, 8(22) :11403–11412, June 2016. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[80] Ik Jae Park, Jae Hyun Park, Su Geun Ji, Min-Ah Park, Ju Hee Jang, and Jin Young Kim. A Three-Terminal Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cell Characterization Platform. *Joule*, 3(3) :807–818, March 2019.

[81] Sylvio Schubert, Yong Hyun Kim, Torben Menke, Axel Fischer, Ronny Timmreck, Lars Müller-Meskamp, and Karl Leo. Highly doped fullerene C60 thin films as transparent stand alone top electrode for organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 118 :165–170, November 2013.

[82] Jonathan Warby, Fengshuo Zu, Stefan Zeiske, Emilio Gutierrez-Partida, Lennart Frohloff, Simon Kahmann, Kyle Frohna, Edoardo Mosconi, Eros Radicchi, Felix Lang, Sahil Shah, Francisco Peña-Camargo, Hannes Hempel, Thomas Unold, Norbert Koch, Ardalan Armin, Filippo De Angelis, Samuel D. Stranks, Dieter Neher, and Martin Stolterfoht. Understanding Performance Limiting Interfacial Recombination in pin Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 12(12) :2103567, 2022. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.202103567.

[83] Huaxin Wang, Haiyun Li, Wensi Cai, Pengfei Zhang, Siliang Cao, Zhenyu Chen, and Zhigang Zang. Challenges and strategies relating to device function layers and their integration toward high-performance inorganic perovskite solar cells. *Nanoscale*, 12(27) :14369–14404, July 2020. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[84] Detao Liu, Yafei Wang, Hao Xu, Hualin Zheng, Ting Zhang, Peng Zhang, Feng Wang, Jiang Wu, Zhiming Wang, Zhi Chen, and Shibin Li. SnO2-Based Perovskite Solar Cells : Configuration Design and Performance Improvement. *Solar RRL*, 3(2) :1800292, 2019. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/solr.201800292.

[85] Eran Edri, Saar Kirmayer, David Cahen, and Gary Hodes. High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic–Inorganic Lead Bromide Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(6) :897–902, March 2013.

[86] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501(7467) :395–398, September 2013.

[87] Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.*, 7(8) :2614–2618, 2014.

[88] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, and S. I. Seok. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240) :1234–1237, June 2015.

[89] Neha Arora, Simonetta Orlandi, M. Ibrahim Dar, Sadig Aghazada, Gwénolé Jacopin, Marco Cavazzini, Edoardo Mosconi, Paul Gratia, Filippo De Angelis, Gianluca Pozzi, Michael Graetzel, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. High Open-Circuit Voltage : Fabrication of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Solar Cells Using Fluorene–Dithiophene Derivatives as Hole-Transporting Materials. *ACS Energy Letters*, 1(1) :107–112, July 2016.

[90] Tomas Leijtens, Giles E. Eperon, Sandeep Pathak, Antonio Abate, Michael M. Lee, and Henry J. Snaith. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 4(1) :2885, December 2013. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[91] Qi Jiang, Xingwang Zhang, and Jingbi You. SnO2 : A Wonderful Electron Trans-

port Layer for Perovskite Solar Cells. *Small*, 14(31) :1801154, 2018. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/smll.201801154.

[92] Marios Neophytou, Michele De Bastiani, Nicola Gasparini, Erkan Aydin, Esma Ugur, Akmaral Seitkhan, Floriana Moruzzi, Yasmin Choaie, Alexandra J. Ramadan, Joel R. Troughton, Rawad Hallani, Achilleas Savva, Leonidas Tsetseris, Sahika Inal, Derya Baran, Frédéric Laquai, Thomas D. Anthopoulos, Henry J. Snaith, Stefaan De Wolf, and Iain McCulloch. Enhancing the Charge Extraction and Stability of Perovskite Solar Cells Using Strontium Titanate (SrTiO3) Electron Transport Layer. *ACS Applied Energy Materials*, 2(11) :8090–8097, November 2019. Publisher : American Chemical Society.

[93] Cesur Altinkaya, Erkan Aydin, Esma Ugur, Furkan H. Isikgor, Anand S. Subbiah, Michele De Bastiani, Jiang Liu, Aslihan Babayigit, Thomas G. Allen, Frédéric Laquai, Abdullah Yildiz, and Stefaan De Wolf. Tin Oxide Electron-Selective Layers for Efficient, Stable, and Scalable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 33(15) :2005504, 2021. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.202005504.

[94] Atsushi Kogo, Youhei Numata, Masashi Ikegami, and Tsutomu Miyasaka. Nb2o5 blocking layer for high open-circuit voltage perovskite solar cells. *Chemistry Letters*, 44(6) :829–830, 2015.

[95] Jincheng Zhang, Chengwu Shi, Junjun Chen, Yanqing Wang, and Mingqian Li. Preparation of ultra-thin and high-quality wo3 compact layers and comparision of wo3 and tio2 compact layer thickness in planar perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*, 238 :223–228, 2016.

[96] Dae-Yong Son, Jeong-Hyeok Im, Hui-Seon Kim, and Nam-Gyu Park. 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods : An Effective Charge Collection System. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30) :16567–16573, July 2014. Publisher : American Chemical Society.

[97] Xu Dong, Hongwei Hu, Bencai Lin, Jianning Ding, and Ningyi Yuan. The effect of ald-zno layers on the formation of ch3nh3pbi3 with different perovskite precursors and sintering temperatures. *Chem. Commun.*, 50 :14405–14408, 2014.

[98] Zong-Liang Tseng, Chien-Hung Chiang, Sheng-Hsiung Chang, and Chun-Guey Wu. Surface engineering of zno electron transporting layer via al doping for high efficiency planar perovskite solar cells. *Nano Energy*, 28 :311–318, 2016.

[99] Huaxin Wang, Siliang Cao, Bo Yang, Haiyun Li, Ming Wang, Xiaofei Hu, Kuan Sun, and Zhigang Zang. Nh4cl-modified zno for high-performance cspbibr2 perovskite solar cells via low-temperature process. *Solar RRL*, 4(1) :1900363, 2020.

[100] Qingshun Dong, Yantao Shi, Kai Wang, Yu Li, Shufeng Wang, Hong Zhang, Yujin Xing, Yi Du, Xiaogong Bai, and Tingli Ma. Insight into Perovskite Solar Cells Based on SnO $_2$ Compact Electron-Selective Layer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19) :10212–10217, May 2015.

[101] Kwang-Ho Jung, Ja-Young Seo, Seonhee Lee, Hyunjung Shin, and Nam-Gyu Park. Solution-processed SnO2 thin film for a hysteresis-free planar perovskite solar cell with a power conversion efficiency of 19.2%. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(47) :24790–24803, December 2017. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[102] Yonghui Lee, Sanghyun Paek, Kyung Taek Cho, Emad Oveisi, Peng Gao, Seunghwan Lee, Jin-Seong Park, Yi Zhang, Robin Humphry-Baker, Abdullah M. Asiri, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Enhanced charge collection with passivation of the tin oxide layer in planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25) :12729–12734, 2017.

[103] Guang Yang, Pingli Qin, Guojia Fang, and Gang Li. Tin oxide (SnO2) as effective electron selective layer material in hybrid organic–inorganic metal halide perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(4) :962–970, July 2018.

[104] Jinli Yang, Braden D. Siempelkamp, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, and Timothy L. Kelly. Origin of the thermal instability in ch3nh3pbi3 thin films deposited on zno. *Chemistry of Materials*, 27(12) :4229–4236, 2015.

[105] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton. Physical Properties of SnO2 Materials : I . Preparation and Defect Structure. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(7) :199C, July 1976. Publisher : IOP Publishing.

[106] Bo-Eun Park, Jaehong Park, Sangyoon Lee, Sanghun Lee, Woo-Hee Kim, and Hyungjun Kim. Phase-controlled synthesis of SnOx thin films by atomic layer deposition and post-treatment. *Applied Surface Science*, 480 :472–477, June 2019.

[107] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton. Physical Properties of SnO2 Materials : II . Electrical Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(9) :299C, September 1976. Publisher : IOP Publishing.

[108] Z. M. Jarzebski and J. P. Morton. Physical Properties of SnO2 Materials : III . Optical Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(10) :333C, October 1976. Publisher : IOP Publishing.

[109] Qin Liu, Min-Chao Qin, Wei-Jun Ke, Xiao-Lu Zheng, Zhao Chen, Ping-Li Qin, Liang-Bin Xiong, Hong-Wei Lei, Jia-Wei Wan, Jian Wen, Guang Yang, Jun-Jie Ma, Zhen-Yu Zhang, and Guo-Jia Fang. Enhanced stability of perovskite solar cells with low-temperature hydrothermally grown sno2 electron transport layers. *Advanced Functional Materials*, 26(33) :6069–6075, 2016.

[110] Liangbin Xiong, Yaxiong Guo, Jian Wen, Hongri Liu, Guang Yang, Pingli Qin, and Guojia Fang. Review on the Application of SnO $_2$ in Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 28(35) :1802757, August 2018.

[111] Hong Tao, Haoning Wang, Yuchen Bai, Hao Long, Hongyang Zhao, Qiuming Fu, and Zhibin Ma. Effects of sputtering power of SnO2 electron selective layer on perovskite solar cells. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30(13) :12036–12043, July 2019.

[112] Zonglong Song, Wenbo Bi, Xinmeng Zhuang, Yanjie Wu, Boxue Zhang, Xinfu Chen, Cong Chen, Qilin Dai, and Hongwei Song. Low-Temperature Electron Beam Deposition of Zn-SnOx for Stable and Flexible Perovskite Solar Cells. *Solar RRL*, 4(2) :1900266, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/solr.201900266.

[113] Joel A. Smith, Onkar S. Game, James E. Bishop, Emma L. K. Spooner, Rachel C. Kilbride, Claire Greenland, Rahul Jayaprakash, Tarek I. Alanazi, Elena J. Cassella, Alvaro Tejada, Ganna Chistiakova, Michael Wong-Stringer, Thomas J. Routledge,

Andrew J. Parnell, Deborah B. Hammond, and David G. Lidzey. Rapid Scalable Processing of Tin Oxide Transport Layers for Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(6) :5552–5562, June 2020. Publisher : American Chemical Society.

[114] Tongle Bu, Jing Li, Fei Zheng, Weijian Chen, Xiaoming Wen, Zhiliang Ku, Yong Peng, Jie Zhong, Yi-Bing Cheng, and Fuzhi Huang. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO2 for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module. *Nature Communications*, 9(1) :4609, November 2018. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[115] Florent Sahli, Jérémie Werner, Brett A. Kamino, Matthias Bräuninger, Raphaël Monnard, Bertrand Paviet-Salomon, Loris Barraud, Laura Ding, Juan J. Diaz Leon, Davide Sacchetto, Gianluca Cattaneo, Matthieu Despeisse, Mathieu Boccard, Sylvain Nicolay, Quentin Jeangros, Bjoern Niesen, and Christophe Ballif. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nature Materials*, 17(9) :820–826, September 2018.

[116] Siyuan Lin, Bingchu Yang, Xincan Qiu, Jiaqi Yan, Jiao Shi, Yongbo Yuan, Wenjun Tan, Xiaoliang Liu, Han Huang, Yongli Gao, and Conghua Zhou. Efficient and stable planar hole-transport-material-free perovskite solar cells using low temperature processed SnO2 as electron transport material. *Organic Electronics*, 53 :235–241, February 2018.

[117] Nianci Guan, Chenxin Ran, Yue Wang, Lingfeng Chao, Zhaoqi Deng, Guo Wu, He Dong, Yaqi Bao, Zongqiong Lin, and Lin Song. SnO2 Passivation and Enhanced Perovskite Charge Extraction with a Benzylamine Hydrochloric Interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, December 2021. Publisher : American Chemical Society.

[118] Haibing Wang, Hongri Liu, Feihong Ye, Zhiliang Chen, Junjie Ma, Jiwei Liang, Xiaolu Zheng, Chen Tao, and Guojia Fang. Hydrogen peroxide-modified SnO2 as electron transport layer for perovskite solar cells with efficiency exceeding 22%. *Journal of Power Sources*, 481 :229160, January 2021.

[119] Ting Hu, Tim Becker, Neda Pourdavoud, Jie Zhao, Kai Oliver Brinkmann, Ralf Heiderhoff, Tobias Gahlmann, Zengqi Huang, Selina Olthof, Klaus Meerholz, Daniel Többens, Baochang Cheng, Yiwang Chen, and Thomas Riedl. Indium-Free Perovskite Solar Cells Enabled by Impermeable Tin-Oxide Electron Extraction Layers. *Advanced Materials*, 29(27) :1606656, 2017. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201606656.

[120] Haveen Ahmed Mustafa Mustafa and Dler Adil Jameel. Modeling and the main stages of spin coating process : A review. *Journal of Applied Science and Technology Trends*, 2(03) :91–95, August 2021.

[121] Steven M. George. Atomic Layer Deposition : An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1) :111–131, January 2010. Publisher : American Chemical Society.

[122] V. Zardetto, B. L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M. A. Verheijen, R. Andriessen, W. M. M. Kessels, and M. Creatore. Atomic layer deposition for perovskite solar cells : research status, opportunities and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*, 1(1) :30–55, 2017.

[123] Andreas Behrendt, Christian Friedenberger, Tobias Gahlmann, Sara Trost, Tim Becker, Kirill Zilberberg, Andreas Polywka, Patrick Görrn, and Thomas Riedl. Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide. *Advanced Materials*, 27(39) :5961–5967, 2015. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201502973.

[124] K. O. Brinkmann, J. Zhao, N. Pourdavoud, T. Becker, T. Hu, S. Olthof, K. Meerholz, L. Hoffmann, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, M. F. Oszajca, N. A. Luechinger, D. Rogalla, Y. Chen, B. Cheng, and T. Riedl. Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells. *Nature Communications*, 8(1) :13938, January 2017. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.

[125] Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang Tress, Konrad Domanski, Elham Halvani Anaraki, Silver-Hamill Turren-Cruz, Bart Roose, Pablo P. Boix, Michael Grätzel, Michael Saliba, Antonio Abate, and Anders Hagfeldt. Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(5) :1207–1212, 2017.

[126] M.A. Martínez-Puente, J. Tirado, F. Jaramillo, R. Garza-Hernández, P. Horley, L.G. Silva Vidaurri, F.S. Aguirre-Tostado, and E. Martínez-Guerra. Unintentional Hydrogen Incorporation into the SnO2Electron Transport Layer by ALD and Its Effect on the Electronic Band Structure. *ACS Applied Energy Materials*, 2021.

[127] Axel F. Palmstrom, James A. Raiford, Rohit Prasanna, Kevin A. Bush, Melany Sponseller, Rongrong Cheacharoen, Maxmillian C. Minichetti, David S. Bergsman, Tomas Leijtens, Hsin-Ping Wang, Vladimir Bulović, Michael D. McGehee, and Stacey F. Bent. Interfacial Effects of Tin Oxide Atomic Layer Deposition in Metal Halide Perovskite Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 8(23) :1800591, 2018. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201800591.

[128] H Viirola and L Niinistö. Controlled growth of tin dioxide thin films by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 249(2) :144–149, September 1994.

[129] J. Sundqvist, A. Tarre, A. Rosental, and A. Hårsta. Atomic Layer Deposition of Epitaxial and Polycrystalline SnO2 Films from the SnI4/O2 Precursor Combination. *Chemical Vapor Deposition*, 9(1) :21–25, January 2003.

[130] A. Tarre, A. Rosental, J. Sundqvist, A. Hårsta, T. Uustare, and V. Sammelselg. Nanoepitaxy of SnO2 on alpha-Al2O3(012). *Surface Science*, 532-535 :514–518, June 2003.

[131] D V Nazarov, N P Bobrysheva, O M Osmolovskaya, M G Osmolovsky, and V M Smirnov. Atomic Layer Deposition of Tin Dioxide Nanofilms : a Review. page 14, 2015.

[132] A Tarre, A Rosental, A Aidla, J Aarik, J Sundqvist, and A Hårsta. New routes to SnO2 heteroepitaxy. *Vacuum*, 67(3) :571–575, September 2002.

[133] J. Sundqvist, A. Tarre, A. Rosental, and A. Hårsta. Atomic layer deposition of epitaxial and polycrystalline sno2 films from the sni4/o2 precursor combination. *Chemical Vapor Deposition*, 9(1) :21–25, 2003.

[134] A Tarre, A Rosental, V Sammelselg, and T Uustare. Comparative study of low-temperature chloride atomic-layer chemical vapor deposition of TiO2 and SnO2. *Applied Surface Science*, 175-176 :111–116, May 2001.

[135] Jeffrey W. Elam, David A. Baker, Alexander J. Hryn, Alex B. F. Martinson, Michael J. Pellin, and Joseph T. Hupp. Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis(dimethylamino) tin. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26(2) :244–252, January 2008. Publisher : American Vacuum Society.

[136] Marja N. Mullings, Carl Hägglund, and Stacey F. Bent. Tin oxide atomic layer deposition from tetrakis(dimethylamino)tin and water. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(6) :061503, November 2013.

[137] Dong-won Choi, W. J. Maeng, and Jin-Seong Park. The conducting tin oxide thin films deposited via atomic layer deposition using Tetrakis-dimethylamino tin and peroxide for transparent flexible electronics. *Applied Surface Science*, 313 :585–590, September 2014.

[138] Dong-won Choi and Jin-Seong Park. Highly conductive SnO2 thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant. *Surface and Coatings Technology*, 259 :238–243, November 2014.

[139] Changlei Wang, Lei Guan, Dewei Zhao, Yue Yu, Corey R. Grice, Zhaoning Song, Rasha A. Awni, Jing Chen, Jianbo Wang, Xingzhong Zhao, and Yanfa Yan. Water Vapor Treatment of Low-Temperature Deposited SnO2 Electron Selective Layers for Efficient Flexible Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 2(9) :2118–2124, September 2017. Publisher : American Chemical Society.

[140] Silver-Hamill Turren-Cruz, Anders Hagfeldt, and Michael Saliba. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 362(6413) :449–453, October 2018. Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Report.

[141] Lukas Hoffmann, Kai O. Brinkmann, Jessica Malerczyk, Detlef Rogalla, Tim Becker, Detlef Theirich, Ivan Shutsko, Patrick Görrn, and Thomas Riedl. Spatial Atmospheric Pressure Atomic Layer Deposition of Tin Oxide as an Impermeable Electron Extraction Layer for Perovskite Solar Cells with Enhanced Thermal Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(6) :6006–6013, February 2018. Publisher : American Chemical Society.

[142] Steve Albrecht, Michael Saliba, Juan Pablo Correa Baena, Felix Lang, Lukas Kegelmann, Mathias Mews, Ludmilla Steier, Antonio Abate, Jörg Rappich, Lars Korte, Rutger Schlatmann, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel, and Bernd Rech. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy & Environmental Science*, 9(1) :81–88, 2016.

[143] Marko Jošt, Eike Köhnen, Anna Belen Morales-Vilches, Benjamin Lipovšek, Klaus Jäger, Bart Macco, Amran Al-Ashouri, Janez Krč, Lars Korte, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topič, Bernd Stannowski, and Steve Albrecht. Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells : advanced light management for improved efficiency and energy yield. *Energy & Environmental Science*, 11(12) :3511–3523, 2018.

[144] S. L. Hellstrom. Basic Models of Spin-Coating, 2007.

[145] Apolline Puaud. *Compréhension et Optimisation des mécanismes de transport dans les cellules Tandem Pérovskite sur Hétérojonction de Silicium.* PhD thesis, Université Grenoble-Alpes, September 2021.

[146] Gregory N. Parsons, Jeffrey W. Elam, Steven M. George, Suvi Haukka, Hyeongtag Jeon, W. M. M. (Erwin) Kessels, Markku Leskelä, Paul Poodt, Mikko Ritala, and Steven M. Rossnagel. History of atomic layer deposition and its relationship with the american vacuum society. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(5) :050818, 2013.

[147] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic layer deposition (ALD) : from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409(1) :138–146, April 2002.

[148] David Muñoz-Rojas, Viet Huong Nguyen, César Masse de la Huerta, Sara Aghazadehchors, Carmen Jiménez, and Daniel Bellet. Spatial Atomic Layer Deposition (SALD), an emerging tool for energy materials. Application to new-generation photovoltaic devices and transparent conductive materials. *Comptes Rendus Physique*, 18(7) :391–400, September 2017.

[149] Hyungjun Kim. Characteristics and applications of plasma enhanced-atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 519(20) :6639–6644, August 2011.

[150] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition : Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5) :050801, August 2011. Publisher : American Vacuum Society.

[151] Mostafa A. El-Sayed. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. *Accounts of Chemical Research*, 34(4) :257–264, April 2001. Publisher : American Chemical Society.

[152] Shin-ichi Zaitsu, Takahisa Jitsuno, Masahiro Nakatsuka, Tatsuhiko Yamanaka, and Shinji Motokoshi. Optical thin films consisting of nanoscale laminated layers. *Applied Physics Letters*, 80(14) :2442–2444, 2002.

[153] A. R. Forouhi and I. Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys. Rev. B*, 34 :7018–7026, Nov 1986.

[154] Melanie Gaillet. New Amorphous Dispersion Formula. page 4.

[155] J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1) :37–46, January 1968.

[156] Brian D. Viezbicke, Shane Patel, Benjamin E. Davis, and Dunbar P. Birnie. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination : ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8) :1700–1710, 2015. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201552007.

[157] F. M. Smits. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *The Bell System Technical Journal*, 37(3) :711–718, May 1958. Conference Name : The Bell System Technical Journal.

[158] L. J. van der PAUW. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. In *Semiconductor Devices : Pioneering Papers*, pages 174–182. WORLD SCIENTIFIC, March 1991.

[159] Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen, and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7) :1521–1538, July 2018.

[160] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8) :1741–1747, 1969. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.1969.070130815.

[161] Solène Béchu, Maryline Ralaiarisoa, Arnaud Etcheberry, and Philip Schulz. Photoemission Spectroscopy Characterization of Halide Perovskites. *Advanced Energy Materials*, n/a(n/a) :1904007, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201904007.

[162] Steven P. Harvey, Jonah Messinger, Kai Zhu, Joseph M. Luther, and Joseph J. Berry. Investigating the Effects of Chemical Gradients on Performance and Reliability within Perovskite Solar Cells with TOF-SIMS. *Advanced Energy Materials*, 10(26) :1903674, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201903674.

[163] Wilhelm Melitz, Jian Shen, Andrew C. Kummel, and Sangyeob Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1) :1–27, January 2011.

[164] Elizabeth von Hauff. Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(18) :11329–11346, May 2019. Publisher : American Chemical Society.

[165] Wei Hui, Yingguo Yang, Quan Xu, Hao Gu, Shanglei Feng, Zhenhuang Su, Miaoran Zhang, Jiaou Wang, Xiaodong Li, Junfeng Fang, Fei Xia, Yingdong Xia, Yonghua Chen, Xingyu Gao, and Wei Huang. Red-Carbon-Quantum-Dot-Doped SnO2 Composite with Enhanced Electron Mobility for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 32(4) :1906374, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201906374.

[166] Marwa Dkhili, Giulia Lucarelli, Francesca De Rossi, Babak Taheri, Khadija Hammedi, Hatem Ezzaouia, Francesca Brunetti, and Thomas M. Brown. Attributes of High-Performance Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells on Flexible PET versus on Glass. *ACS Applied Energy Materials*, 5(4) :4096–4107, April 2022. Publisher : American Chemical Society.

[167] J Szuber, G Czempik, R Larciprete, D Koziej, and B Adamowicz. XPS study of the L-CVD deposited SnO2 thin films exposed to oxygen and hydrogen. *Thin Solid Films*, 391(2) :198–203, July 2001.

[168] M. Fondell, M. Gorgoi, M. Boman, and A. Lindblad. An HAXPES study of Sn, SnS, SnO and SnO2. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195 :195–199, August 2014.

[169] Qi-Hui Wu, Jie Song, Junyong Kang, Quan-Feng Dong, Sun-Tao Wu, and Shi-Gang Sun. Nano-particle thin films of tin oxides. *Materials Letters*, 61(17) :3679–3684, July 2007.

[170] Brion Bob, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Zheng Xu, and Yang Yang. Nanoscale Dispersions of Gelled SnO2 : Material Properties and Device Applications.

Chemistry of Materials, 25(23) :4725–4730, December 2013. Publisher : American Chemical Society.

[171] Yinghuan Kuang, Valerio Zardetto, Roderick van Gils, Saurabh Karwal, Dibyashree Koushik, Marcel A. Verheijen, Lachlan E. Black, Christ Weijtens, Sjoerd Veenstra, Ronn Andriessen, Wilhelmus M.M. Kessels, and Mariadriana Creatore. Low-Temperature Plasma-Assisted Atomic-Layer-Deposited SnO2 as an Electron Transport Layer in Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(36) :30367–30378, September 2018. Publisher : American Chemical Society.

[172] Namgue Lee, Jae Hoon Bang, Hyoun Woo Kim, and Hyeongtag Jeon. New approach to SnO2-based transparent conducting oxides incorporating synergistic effects of Au nano particles and microwave irradiation. *Ceramics International*, 47(8) :10628–10634, April 2021.

[173] Matthias Batzill and Ulrike Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2) :47–154, January 2005.

[174] Jaeyeong Heo, Adam S. Hock, and Roy G. Gordon. Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide. *Chemistry of Materials*, 22(17) :4964–4973, September 2010. Publisher : American Chemical Society.

[175] N. Tamilselvan and Periyasamy Thilakan. Development of Textured ITO Optical Windows for Photovoltaic Applications. *Conference Papers in Energy*, 2013 :1–5, 2013.

[176] Optical Society of America Staff. McGraw-Hill Education, 2009.

[177] Soumen Das and V. Jayaraman. SnO2 : A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66 :112–255, October 2014.

[178] Alex M. Ganose and David O. Scanlon. Band gap and work function tailoring of SnO 2 for improved transparent conducting ability in photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(7) :1467–1475, 2016. Publisher : Royal Society of Chemistry.

[179] A. Schleife, J. B. Varley, F. Fuchs, C. Rödl, F. Bechstedt, P. Rinke, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Tin dioxide from first principles : Quasiparticle electronic states and optical properties. *Physical Review B*, 83(3) :035116, January 2011. Publisher : American Physical Society.

[180] Wendell Spence. The uv Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 38(9) :3767–3770, August 1967. Publisher : American Institute of Physics.

[181] Jae Hoon Bang, Namgue Lee, Ali Mirzaei, Myung Sik Choi, Han Gil Na, Changhyun Jin, Wansik Oum, Seokyoon Shin, Hyeong Su Choi, Hyunwoo Park, Yeonsik Choi, Hyeongtag Jeon, and Hyoun Woo Kim. Effect of microwave irradiation on the electrical and optical properties of SnO2 thin films. *Ceramics International*, 45(6) :7723–7729, April 2019.

[182] Kaimo Deng, Qinghua Chen, and Liang Li. Modification Engineering in SnO2 Electron Transport Layer toward Perovskite Solar Cells : Efficiency and Stability. *Advanced Functional Materials*, n/a(n/a) :2004209, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.202004209.

[183] Shijian Luo and C.P. Wong. Effect of UV/ozone treatment on surface tension and adhesion in electronic packaging. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 24(1) :43–49, March 2001. Conference Name : IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies.

[184] Russameeruk Noonuruk, Jaran Sritharathikhun, and Wisanu Pecharapa. Surface Wettability of Silica Films Modified by UV/Ozone Treatment. page 6, 2016.

[185] Franz Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review*, 92(5) :1324–1324, December 1953. Publisher : American Physical Society.

[186] Guang Yang, Changlei Wang, Hongwei Lei, Xiaolu Zheng, Pingli Qin, Liangbin Xiong, Xingzhong Zhao, Yanfa Yan, and Guojia Fang. Interface engineering in planar perovskite solar cells : energy level alignment, perovskite morphology control and high performance achievement. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(4) :1658–1666, January 2017. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[187] Xinghua Zhu, Hui Sun, Dingyu Yang, Jun Yang, Xu Li, and Xiuying Gao. Fabrication and characterization of X-ray array detectors based on polycrystalline PbI2 thick films. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 25(8) :3337–3343, August 2014.

[188] J. F. Condeles, R. A. Ando, and M. Mulato. Optical and structural properties of PbI2 thin films. *Journal of Materials Science*, 43(2) :525–529, January 2008.

[189] Waqaas Rehman, David P. McMeekin, Jay B. Patel, Rebecca L. Milot, Michael B. Johnston, Henry J. Snaith, and Laura M. Herz. Photovoltaic mixed-cation lead mixed-halide perovskites : links between crystallinity, photo-stability and electronic properties. *Energy & Environmental Science*, 10(1) :361–369, 2017. Publisher : Royal Society of Chemistry.

[190] Sateesh Prathapani, Parag Bhargava, and Sudhanshu Mallick. Electronic band structure and carrier concentration of formamidinium–cesium mixed cation lead mixed halide hybrid perovskites. *Applied Physics Letters*, 112(9) :092104, February 2018.

[191] M. Dehghanipour, A. Behjat, A. M. H. Shabani, and M. A. Haddad. Toward desirable 2D/3D hybrid perovskite films for solar cell application with additive engineering approach. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 33(16) :12953–12964, June 2022.

[192] Gold - RRUFF Database : Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry.

[193] O. G. Torres, G. Gordillo, M. C. Plazas, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas. Optical features of PbBr2 semiconductor thin films for radiation attenuation application. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 32(12) :16937–16944, June 2021.

[194] A. R. Denton and N. W. Ashcroft. Vegard's law. *Physical Review A*, 43(6) :3161–3164, March 1991.

[195] Davor Balzar. X-ray diffraction line broadening : modeling and applications to high-Tc superconductors. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 98(3) :33, 1993.

[196] Wei-Chun Lin, Wei-Chun Lo, Jun-Xian Li, Yi-Kai Wang, Jui-Fu Tang, and Zi-Yun Fong. In situ XPS investigation of the X-ray-triggered decomposition of perovskites in ultrahigh vacuum condition. *npj Materials Degradation*, 5(1) :1–6, April 2021. Bandiera_abtest : a Cc_license_type : cc_by Cg_type : Nature Research Journals Number : 1 Primary_atype : Research Publisher : Nature Publishing Group Subject_term : Solar cells ;Surface spectroscopy Subject_term_id : solar-cells ;surface-spectroscopy.

[197] Céline Noël, Sara Pescetelli, Antonio Agresti, Alexis Franquet, Valentina Spampinato, Alexandre Felten, Aldo di Carlo, Laurent Houssiau, and Yan Busby. Hybrid Perovskites Depth Profiling with Variable-Size Argon Clusters and Monatomic Ions Beams. *Materials*, 12(5) :726, January 2019. Number : 5 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[198] Stefania Cacovich, Pia Dally, Guillaume Vidon, Marie Legrand, Stéphanie Gbegnon, Jean Rousset, Jean-Baptiste Puel, Jean-François Guillemoles, Philip Schulz, Muriel Bouttemy, and Arnaud Etcheberry. In-Depth Chemical and Optoelectronic Analysis of Triple-Cation Perovskite Thin Films by Combining XPS Profiling and PL Imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, March 2022. Publisher : American Chemical Society.

[199] Roland Scheer and Hans-Werner Schok. Appendix A : Frequently Observed Anomalies. In *Chalcogenide Photovoltaics*, pages 305–314. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Section : 7 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527633708.ch7.

[200] Martin Neukom, Simon Züfle, Sandra Jenatsch, and Beat Ruhstaller. Optoelectronic characterization of third-generation solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1) :291–316, December 2018.

[201] Weijun Ke, Dewei Zhao, Alexander J. Cimaroli, Corey R. Grice, Pingli Qin, Qin Liu, Liangbin Xiong, Yanfa Yan, and Guojia Fang. Effects of annealing temperature of tin oxide electron selective layers on the performance of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47) :24163–24168, November 2015. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[202] Rafael S. Sanchez, Victoria Gonzalez-Pedro, Jin-Wook Lee, Nam-Gyu Park, Yong Soo Kang, Ivan Mora-Sero, and Juan Bisquert. Slow Dynamic Processes in Lead Halide Perovskite Solar Cells. Characteristic Times and Hysteresis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(13) :2357–2363, July 2014.

[203] Stephan van Reenen, Martijn Kemerink, and Henry J. Snaith. Modeling Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(19) :3808–3814, October 2015. Publisher : American Chemical Society.

[204] Tian Du. Light-intensity and thickness dependent efficiency of planar perovskite solar cells : charge recombination versus extraction. *Journal of Materials Chemistry C*, page 8, 2020.

[205] Sumayya M. Abdulrahim, Zubair Ahmad, Jolly Bahadra, and Noora J. Al-Thani. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Hole Transporting Material Free Mesoporous and Planar Perovskite Solar Cells. *Nanomaterials*, 10(9) :1635,

September 2020. Number : 9 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

[206] Sarah Su-O Youn, Jihyun Kim, Junhong Na, William Jo, and Gee Yeong Kim. Understanding the Space-Charge Layer in SnO2 for Enhanced Electron Extraction in Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, October 2022. Publisher : American Chemical Society.

[207] Konrad Wojciechowski, Samuel D. Stranks, Antonio Abate, Golnaz Sadoughi, Aditya Sadhanala, Nikos Kopidakis, Garry Rumbles, Chang-Zhi Li, Richard H. Friend, Alex K.-Y. Jen, and Henry J. Snaith. Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, 8(12) :12701–12709, December 2014. Publisher : American Chemical Society.

[208] S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, KaiAn Wang, Wen-Tse Lee, H. F. Ni, J. Selegue, and P. C. Eklund. Ellipsometric determination of the optical constants of C $_{60}$ (Buckminsterfullerene) films. *Applied Physics Letters*, 59(21) :2678–2680, November 1991.

[209] J Szuber, G Czempik, R Larciprete, and B Adamowicz. The comparative XPS and PYS studies of SnO2 thin films prepared by L-CVD technique and exposed to oxygen and hydrogen. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 70(1) :177–181, November 2000.

[210] Philip Schulz, Eran Edri, Saar Kirmayer, Gary Hodes, David Cahen, and Antoine Kahn. Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science*, 7(4) :1377, 2014.

[211] Paul Fassl, Vincent Lami, Alexandra Bausch, Zhiping Wang, Matthew T. Klug, Henry J. Snaith, and Yana Vaynzof. Fractional deviations in precursor stoichiometry dictate the properties, performance and stability of perovskite photovoltaic devices. *Energy & Environmental Science*, 11(12) :3380–3391, December 2018. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[212] Igal Levine, Kohei Shimizu, Alberto Lomuscio, Michael Kulbak, Carolin Rehermann, Arava Zohar, Mojtaba Abdi-Jalebi, Baodan Zhao, Susanne Siebentritt, Fengshuo Zu, Norbert Koch, Antoine Kahn, Gary Hodes, Richard H. Friend, Hisao Ishii, and David Cahen. Direct Probing of Gap States and Their Passivation in Halide Perovskites by High-Sensitivity, Variable Energy Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(9) :5217–5225, March 2021. Publisher : American Chemical Society.

[213] Kadiyam Rajshekar and Kannadassan Dhanaraj. A Comprehensive Density-of-States Model for Oxide Semiconductor Thin Film Transistors. preprint, In Review, February 2021.

[214] R. L. Anderson. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]. *IBM Journal of Research and Development*, 4(3) :283–287, July 1960. Conference Name : IBM Journal of Research and Development.

[215] D. Cahen and A. Kahn. Electron Energetics at Surfaces and Interfaces : Concepts and Experiments. *Advanced Materials*, 15(4) :271–277, 2003. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200390065.

[216] Tomas Leijtens, Beat Lauber, Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, and Henry J. Snaith. The Importance of Perovskite Pore Filling in Organometal Mixed Halide Sensitized TiO2-Based Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7) :1096–1102, April 2014. Publisher : American Chemical Society.

[217] Steven P. Harvey, Zhen Li, Jeffrey A. Christians, Kai Zhu, Joseph M. Luther, and Joseph J. Berry. Probing Perovskite Inhomogeneity beyond the Surface : TOF-SIMS Analysis of Halide Perovskite Photovoltaic Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(34) :28541–28552, August 2018. Publisher : American Chemical Society.

[218] Steven P. Harvey, Fei Zhang, Axel Palmstrom, Joseph M. Luther, Kai Zhu, and Joseph J. Berry. Mitigating Measurement Artifacts in TOF-SIMS Analysis of Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(34) :30911–30918, August 2019.

[219] J. A. BEARDEN and A. F. BURR. Reevaluation of x-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39 :125–142, Jan 1967.

[220] J. B. Malherbe, S. Hofmann, and J. M. Sanz. Preferential sputtering of oxides : A comparison of model predictions with experimental data. *Applied Surface Science*, 27(3) :355–365, December 1986.

[221] Stephen Evans and John M. Thomas. Electronic structure of the oxides of lead. Part 1.—A study using X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy of the oxidation of polycrystalline lead. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 71(0) :313–328, 1975.

[222] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages.

[223] Vincent B Crist. Lead (Pb), Z=82, & Lead Compounds, March 2022.

[224] Hsyi-En Cheng, De-Cih Tian, and Kuan-Chun Huang. Properties of SnO2 Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Procedia Engineering*, 36 :510–515, January 2012.

[225] Hyo Yeon Kim, Ji Hyeun Nam, Sheby Mary George, Jin-Seong Park, Bo Keun Park, Gun Hwan Kim, Dong Ju Jeon, Taek-Mo Chung, and Jeong Hwan Han. Phase-controlled SnO2 and SnO growth by atomic layer deposition using Bis(N-ethoxy-2,2-dimethyl propanamido)tin precursor. *Ceramics International*, 45(4) :5124–5132, March 2019.

[226] C. Guillén and J. Herrero. Intrinsic and extrinsic doping contributions in SnO2 and SnO2 :Sb thin films prepared by reactive sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 791 :68–74, June 2019.

[227] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Applied Optics*, 20(8) :1333–1344, April 1981. Publisher : Optica Publishing Group.

[228] Jihyun Kim, Yeon Soo Kim, Hye Ri Jung, and William Jo. Chlorine-passivation of ozone-treated SnO2 thin films : Occurrence of oxygen vacancies to manipulate conducting states and bipolarities in resistive switching. *Applied Surface Science*, 555 :149625, July 2021.

[229] Hang Zhong, Wenbo Li, Yin Huang, Duoling Cao, Congqiang Zhang, Huaxi Bao, Zhiguang Guo, Li Wan, Xu Zhang, Xiuhua Zhang, Yuebin Li, Xiaoming Ren, Xianbao Wang, Dominik Eder, Kai Wang, Shengzhong Frank Liu, and Shimin Wang. All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Tetrabutylammonium Acetate as the Buffer Layer between the SnO $_2$ Electron Transport Film and CsPbI $_3$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(4) :5183–5193, February 2022.

[230] Jiajia Zhang, Jianfei Fu, Qiaoyun Chen, Hui Ma, Zhixuan Jiang, Zelong Zhang, Yi Zhou, and Bo Song. 3,5-Difluorophenylboronic acid-modified SnO2 as ETLs for perovskite solar cells : PCE $>$ 22.3%, T82 $>$ 3000 h. *Chemical Engineering Journal*, page 133744, November 2021.

[231] Zicheng Li, Yifeng Gao, Zhihao Zhang, Qiu Xiong, Longhui Deng, Xiaochun Li, Qin Zhou, Yuanxing Fang, and Peng Gao. cPCN-Regulated SnO2 Composites Enables Perovskite Solar Cell with Efficiency Beyond 23%. *Nano-Micro Letters*, 13(1) :101, April 2021.

[232] Brigitte Sieber. Cathodoluminescence - Principes physiques et systèmes de détection. *Techniques d'analyse*, June 2012.

[233] Sung Heo, Gabseok Seo, Yonghui Lee, Dongwook Lee, Minsu Seol, Jooho Lee, Jong-Bong Park, Kihong Kim, Dong-Jin Yun, Yong Su Kim, Jai Kwang Shin, Tae Kyu Ahn, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Deep level trapped defect analysis in CH3NH3PbI3 perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. *Energy & Environmental Science*, 10(5) :1128–1133, May 2017. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[234] Thomas Kirchartz, José A. Márquez, Martin Stolterfoht, and Thomas Unold. Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, n/a(n/a) :1904134, 2020. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201904134.

[235] Huashan Li, Yongwang Lian, Xianlong Wang, Weibin Ma, and Liang Zhao. Solar constant values for estimating solar radiation. *Energy*, 36(3) :1785–1789, March 2011.

[236] Egbert Boeker and Rienk van Grondelle. *Environmental physics : sustainable energy and climate change*. Wiley, Chichester, [England], 3rd ed edition, 2011. OCLC : ocn717292756.

[237] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, Hoboken, NJ, 8th ed edition, 2005.

[238] P Wurfel. The chemical potential of radiation. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(18) :3967–3985, June 1982.

[239] Qianqian Lin, Zhiping Wang, Henry J. Snaith, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Hybrid Perovskites : Prospects for Concentrator Solar Cells. *Advanced Science*, 5(4) :1700792, 2018. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/advs.201700792.

[240] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review*, 87(2) :387–387, July 1952.

[241] Francisco Fabregat-Santiago, Germà Garcia-Belmonte, Iván Mora-Seró, and Juan Bisquert. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(20) :9083–9118, May 2011. Publisher : The Royal Society of Chemistry.

[242] Kristin Persson. Materials data on in2o3 (sg :206) by materials project, 11 2014. ITO cubique.

[243] Kristin Persson. Materials data on in2o3 (sg :62) by materials project, 7 2014. ITO orthorombique.

Annexes

Annexe A.

Conversion de l'énergie solaire dans une cellule photovoltaïque – principes physiques

A.1. Le rayonnement solaire

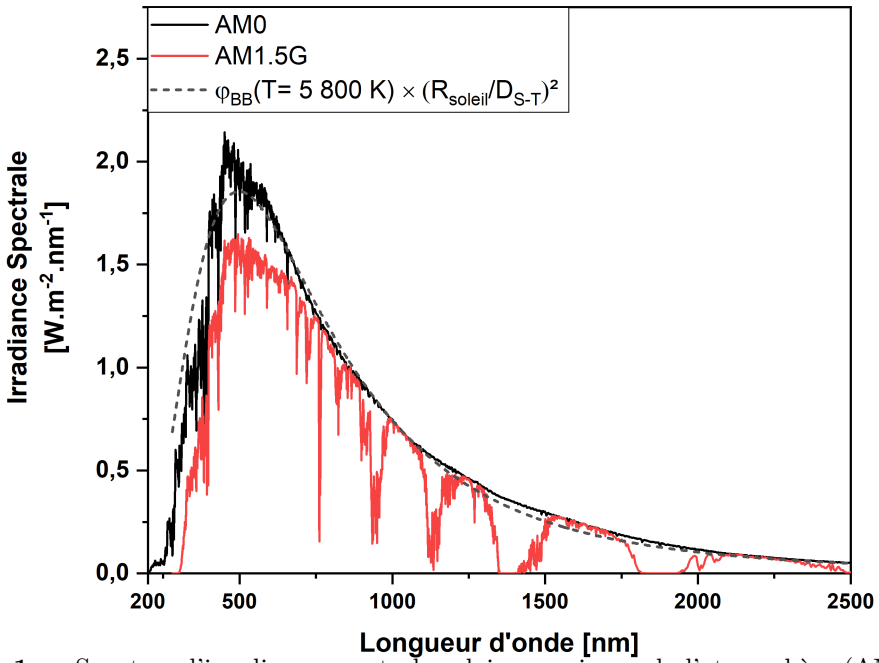

Figure A.1. – Spectres d'irradiance spectrale solaire au niveau de l'atmosphère (AM0) et du sol (standard AM1.5G) ainsi que le spectre d'émission issu d'un corps noir chauffé à 5 800 K tel qu'il serait perçu à la distance Terre-Soleil D_{S-T}.

Le rayonnement solaire est un flux d'énergie électromagnétique dont la densité de puissance radiative par unité de surface en fonction de la longueur d'onde (ou irradiance spectrale) peut être décrite en bonne approximation (voir figure A.1) par le flux issu d'un corps noir à 5 800 K selon la loi de Planck [30] :

$$\varphi_{BB}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \tag{A.1}$$

exprimée en $\mathrm{Wm^{-2}m^{-1}}$. L'intégration de l'irradiance spectrale (équation (A.1)) sur l'ensemble des longueurs d'onde permet de calculer la densité totale de puissance radiative

(ou irradiance) émise par le soleil (loi de Stefan-Boltzmann) :

$$\Phi_{BB}(T) = \int_0^\infty \varphi_{BB}(\lambda, T)d\lambda = \sigma_S T^4 \tag{A.2}$$

dont l'unité est en Wm^{-2}. $\sigma_S \approx 5{,}67 \times 10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4} est la constante de Stefan-Boltzmann. Pour $T = 5\ 800$ K, $\Phi_{\text{soleil}} \approx 5{,}96 \times 10^7$ Wm^{-2}. Seule une fraction de cette densité de puissance atteint la surface la Terre. L'irradiance solaire perçue en point A séparé du soleil par la distance D_{S-A} s'obtient en divisant la puissance totale rayonée par la surface de la sphère dont le rayon est D_{S-A}. Dans le cas de la Terre, on a :

$$S_0 = \sigma_S T_{\text{soleil}}^4 \left(\frac{R_{\text{soleil}}}{D_{S-T}}\right)^2 \tag{A.3}$$

où D_{S-T} est la distance entre la surface du soleil est la Terre, cette dernière étant considérée comme un objet ponctuel. $S_0(T_{\text{soleil=5 800 K}}) \in [1\ 353\,;\ 1\ 373]\,\mathrm{Wm}^{-2}$, selon la valeur considérée pour D_{S-T}, est appelée constante solaire. Elle définit la densité d'énergie reçue par seconde par la surface extérieure de l'atmosphère terrestre. Cette valeur correspond au standard AM0 (pour *Air Mass Zero*), et correspond à l'intégrale du spectre correspondant en figure A.1. Nous prendrons $S_0 = 1\ 365$ Wm^{-2} selon la recommandation de Li *et al.* [235]

L'atmosphère perturbe considérablement ce flux radiatif. En particulier, dans des conditions sans nuages, l'atmosphère absorbe environ 18% et réfléchit environ 3% des rayons solaires incidents. Ainsi le flux lumineux instantané d'incidence normale parvenant jusqu'au sol terrestre au niveau de l'équateur devient $0{,}79 \times S_0 \approx 1\ 078$ Wm^{-2}, ce qui correspond approximativement au standard AM1 (1 *Air Mass*), dont le spectre est également visible en figure A.1. Le concept de masse d'air AMX définit le trajet optique des rayons incidents dans l'atmosphère tel que $X = \frac{1}{\cos(\theta)} = \frac{l}{l_0}$, où l_0 est l'épaisseur minimum d'atmosphère que puissent traverser les rayons solaires (*i.e.* le soleil au zénith au niveau de l'équateur) et l la longueur du trajet optique des rayons incidents à une latitude donnée, θ étant l'angle entre ces deux chemins optiques (voir figure A.2). La norme internationale est de considérer à la surface terrestre un spectre solaire standard AM1.5G [1], soit donc celui perçu à un angle $\theta = 48{,}2$ deg, et d'irradiance $\Phi_{AM1.5G} = 1\ 000$ Wm^{-2}.

Si l'on souhaite avoir une idée plus globale du rayonnement solaire capté par la planète Terre, il faut repartir de la constante solaire S_0 à l'extérieur de l'atmosphère. Ce flux radiatif étant intercepté par le disque terrestre πr_{Terre}^2 mais quotidiennement réparti sur toute la surface du globe $4\pi r_{\text{Terre}}^2$, la densité moyenne de puissance issue du soleil qui est perçue à la surface de l'atmosphère terrestre vaut $\frac{S_0 \times \pi r_{\text{Terre}}^2}{4\pi r_{\text{Terre}}^2} \approx 341$ Wm^{-2}.

Considérons à présent les perturbations atmosphériques. Moyennée annuellement et pour la planète entière, la part du rayonnement incident réfléchie par l'atmosphère est cette fois d'environ 30% et celle absorbée d'environ 23% [236]. Ceci pris en considération, on peut calculer l'énergie solaire moyenne reçue à la surface terrestre au cours d'une

1. G pour global – c'est-à-dire qui prend en compte le rayonnement direct et diffus impactant un point du sol terrestre

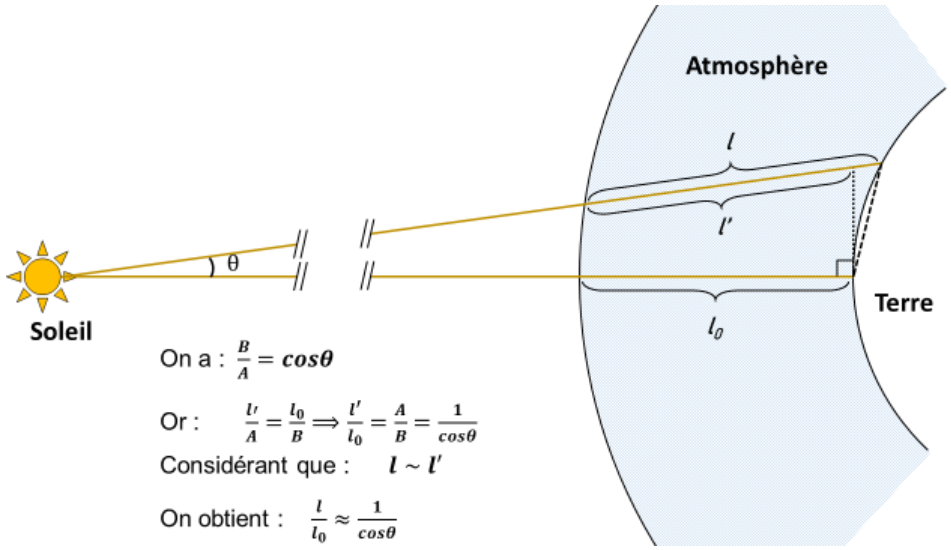

Figure A.2. – Schéma illustrant le trajet optique du rayonnement solaire à travers l'atmosphère en différentes latitudes.

année. On a,

$$P_{tot} = 0,47 \times \frac{S_0}{4} \times 4\pi r^2_{\text{Terre}} \approx 85{,}22 \times 10^{15} \text{ W} \tag{A.4}$$

Soit, sur un an, une énergie totale moyenne reçue de :

$$E_{\text{année}} = P_{tot} \times 3\,600 \times 24 \times 365{,}25 \approx 2{,}7 \times 10^{24} \text{ J} \approx 2{,}7 \text{ YJ} \tag{A.5}$$

Dans la prochaine partie, nous nous intéresserons au cas de l'absorption du rayonnement solaire par une cellule photovoltaïque. Dans ce cas il est intéressant de considérer non pas le flux d'énergie S_0 en Wm^{-2} mais plutôt le flux de photons incidents :

$$S_0^{ph} = \int_0^\infty \frac{\lambda}{hc} \varphi_{BB}(\lambda, T = 5\,800 \text{ K}) d\lambda \tag{A.6}$$

exprimé en $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

A.2. Absorption d'un rayonnement électromagnétique dans un semi-conducteur

A.2.1. Les semi-conducteurs

Les matériaux dits *semi-conducteurs* sont des solides aux propriétés électriques particulières : isolants à 0 K, ils voient leur résistivité diminuer avec la température et sont faiblement conducteurs à température ambiante. Ils sont composés d'éléments de la colonne IV ou d'une association d'éléments des colonnes III et V ou II et VI du tableau périodique. Selon la théorie des bandes, qui modélise la densité d'états d'énergie accessibles aux électrons d'un solide, un semi-conducteur à 0 K a, tout comme un isolant, sa bande dite de *valence*[2] complètement remplie d'électrons tandis que la bande des énergies permises suivante, dite de *conduction*, est totalement vide[3]. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (ou *gap*) propre à chaque matériau. Ce qui fait la différence entre un isolant et un semi-conducteur est la largeur de cette bande interdite.

Les électrons étant des fermions, leur distribution dans les différents états d'énergies permis est décrite (à l'équilibre thermodynamique) par la statistique de Fermi-Dirac, qui définit la probabilité pour un électron d'occuper un niveau d'énergie E en fonction de la température et du potentiel chimique du matériau [237] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\overline{\mu}}{k_B T}}} \tag{A.7}$$

où $\overline{\mu}$ est le potentiel chimique. Toujours à $T = 0$ K, ce dernier défini l'*énergie de Fermi* E_F. Un état d'énergie E donné peut être occupé par un électron si $E < E_F$ et sera vide si $E > E_F$. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs et isolants purs, E_F est un niveau imaginaire car situé au milieu de la bande interdite. Avec l'augmentation de la température, on voit que selon l'équation A.7, la probabilité pour un électron de se trouver dans un état d'énergie $E > E_F$ devient non-nulle. Cela se traduit physiquement par le fait que l'énergie thermique du solide peut permettre à un électron de valence de s'extraire d'une liaison covalente vers un état délocalisé lui donnant une grande liberté de mouvement. Ainsi donc, la concentration effective d'électrons dans telle ou telle bande est déterminée par le produit direct entre la densité d'états disponibles dans ladite bande et la probabilité pour l'électron de se trouver sur ces niveaux d'énergies selon la statistique de Fermi-Dirac [237].

Il est possible de modifier la position du niveau de Fermi d'un matériau en incorporant une certaine concentration d'impuretés choisies, appelées *dopants*. Ces dopants sont des éléments aux caractéristiques proches du semi-conducteur considéré (afin de pouvoir s'insérer dans la structure cristalline de ce dernier) possédant un électron de valence en plus ou en moins. L'insertion de ces dopants crée de nouveaux niveaux d'énergie de valence dans le gap du semi-conducteur. Si l'élément incorporé possède un électron de valence supplémentaire, des états d'énergies occupés apparaissent dans le gap proche du minimum de la bande de conduction. Les électrons situés sur ces niveaux pourront

2. Appelée ainsi car les électrons dans un état d'énergie de la bande de valence participent à une liaison covalente au sein du solide.

3. Contrairement à un métal pour lequel sa bande de conduction est partiellement remplie.

très facilement (c'est-à-dire à partir d'une très faible énergie thermique) être promu dans la bande de conduction. On dit que c'est un élément de type *donneur* d'électrons. À l'opposé, si l'élément incorporé possède un électron de valence de moins, des états d'énergies vides apparaissent dans le gap proche du maximum de la bande de valence. Les électrons de cette dernière peuvent alors facilement accéder à ces niveaux, laissant derrière eux une lacune électronique. On dit que c'est un élément de type *accepteur* d'électrons.

Lorsqu'un électron de la bande de valence est excité sur un niveau d'énergie de la bande de conduction ou, plus facilement, sur un niveau d'un dopant accepteur, l'atome auquel il était précédemment lié acquiert une charge positive. Les différents électrons de valences à proximité vont alors chercher à combler cette lacune en la comblant mais créant ainsi une nouvelle lacune. Ceci étant équivalent au déplacement de la lacune initiale, le concept de *trou*, qui désigne une quasi-particule dont le signe de la masse effective et la charge sont opposés au cas de l'électron, est communément utilisé pour considérer le déplacement des charges positives que représentent les absences d'électrons au niveau de la bande de valence [237]. Contrairement aux métaux il y a donc dans un semi-conducteur deux types de porteurs de charges qui participent au courant électrique total : les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence.

A.2.2. Photogénération de porteurs de charges

L'absorption d'un photon par un semi-conducteur se traduit par l'excitation d'un électron vers un état d'énergie supérieur (et dans certains cas par la création d'un phonon). En raison de son gap, un tel semi-conducteur ne peut absorber un photon que dans les cas suivants :

1. par une transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, si l'énergie du photon est telle que $h\nu > E_g$. Ceci génère un *exciton* ou une *paire électron-trou* ;
2. par l'excitation d'un électron de la bande de conduction vers de plus hautes énergies accessibles dans la bande. Ceci permet l'absorption de photons de faible énergie $h\nu < E_g$, mais la probabilité d'un tel événement est proportionnelle à la concentration d'électrons dans la bande de conduction ;
3. par l'excitation d'un électron de la bande de valence sur un niveau accessible introduit par une impureté dans la bande interdite, ou similairement par l'excitation d'un électron de ce niveau d'impureté vers la bande de conduction, si l'énergie du photon $h\nu$ le permet.

Le premier cas, à savoir la création d'une paire électron-trou telle que schématisée en figure A.3, est le mécanisme principal à l'œuvre dans l'absorption de la lumière par un semi-conducteur, et le plus important pour l'apparition d'un effet photovoltaïque. Plus précisément, l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$ par transition bande-à-bande crée un état quantique particulier où l'électron et le trou tout juste créés s'attirent mutuellement par leur charge opposée sans pour autant recombiner directement. Ce système intriqué est appelé *exciton*. L'énergie de liaison de l'exciton étant souvent inférieure à $k_B T$ dans les semi-conducteurs inorganiques, cet état est directement perturbé rendant

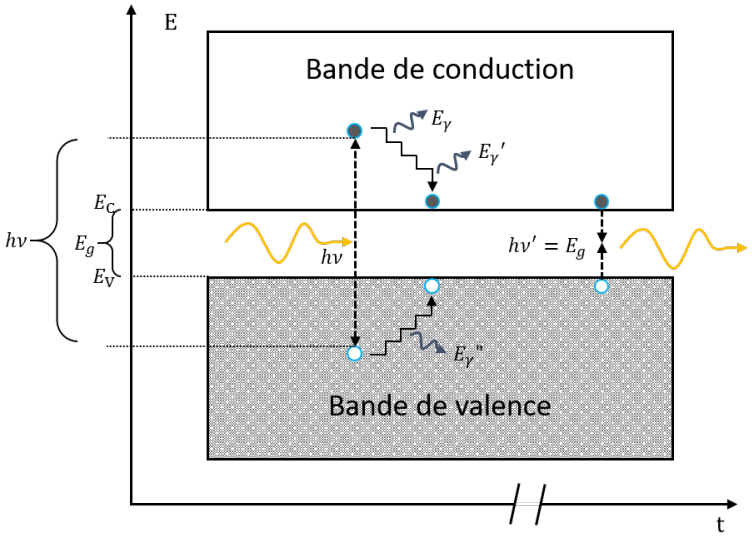

Figure A.3. – Schéma de la création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$. Sur une échelle de temps de la picoseconde (10×10^{-12} s), l'électron et le trou vont perdre leur énergie cinétique par émission de phonons jusqu'à ce que leur énergie totale soit proche de E_C et E_V respectivement. Éventuellement, sur une échelle de temps de l'ordre de la nanoseconde (10×10^{-9} s), ces charges recombineront en émettant un photon.

l'électron et le trou libres de se déplacer dans la bande de conduction et de valence respectivement [30]. Ce n'est généralement pas le cas dans les semi-conducteurs organiques, et les cellules photovoltaïques basées sur de tels matériaux doivent forcer la dissociation des excitons [30]. Le surplus d'énergie cinétique $h\nu - E_g$ est ensuite rapidement perdue par collision avec les phonons émis par les vibrations du réseau cristallin en quelques picosecondes (figure A.3). Après cette *thermalisation*, l'énergie cinétique moyenne de l'électron et du trou est d'environ $\frac{3}{2}k_BT$ [30]. Enfin, après un certain temps appelé *durée de vie* (allant de l'ordre de la nanoseconde à la dizaine de microseconde), ces porteurs de charge finiront par recombiner. Cette recombinaison des porteurs peut être radiative avec l'émission d'un photon (comme en figure A.3) ou non radiative. Ces différents cas seront traités plus loin (paragraphe A.2.3).

Cette description du phénomène d'absorption d'un photon dans un semi-conducteur n'est toutefois pas correcte pour une partie des matériaux semi-conducteurs à gap dit *indirect*. Un semi-conducteur possède un gap indirect lorsque le minimum de la bande de conduction E_C et le maximum de la bande de valence E_V ne se situent pas au même point de l'espace réciproque. Cela signifie qu'un électron dans l'état de plus haute énergie accessible dans la bande de valence n'a pas le même moment quantique $\vec{k}$ qu'un électron qui serait dans l'état de plus basse énergie possible de la bande de conduction. Par conséquent, une excitation directe d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction par simple absorption d'un photon d'énergie pourtant suffisante $h\nu > E_g$ n'est pas possible sans l'apport d'un certain moment quantique par le concours d'un phonon [237]. A partir d'une température donnée, les matériaux sont parcourus par de nombreux phonons qui peuvent ainsi permettre l'absorption de photons par la création de paires électron-trou.

Ces dernières sont crées en grand nombre dans un semi-conducteur sous illumination. Après thermalisation, leur distribution sur les différents états d'énergie obéit à la statistique de Fermi-Dirac à température ambiante. Toutefois, leur densité est bien supérieure à ce que prédit l'équation A.7 dans le noir, pour une position du niveau de Fermi inchangée (puisqu'autant d'électrons que de trous sont générés). Des niveaux imaginaires appelés *quasi-niveaux* de Fermi, $E_{F,C}$ et $E_{F,V}$, sont donc communément introduits pour décrire une distribution propre à chaque type de porteurs lorsque le matériau est illuminé [30] :

$$f_C(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{F,C}}{k_B T}}} \quad ; \quad f_V(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{F,V}}{k_B T}}} \tag{A.8}$$

La concentration d'électrons dans la bande de conduction n_e ou de trous dans la bande de valence n_h est alors obtenue par convolution des densités effectives d'états accessibles dans chaque bande N_C et N_V et des distributions définies par les equations A.8. Sous l'approximation de Boltzmann [4], on obtient :

$$n_e = N_C e^{\frac{E_{F,C} - E_C}{k_B T}} \quad ; \quad n_h = N_V e^{\frac{E_V - E_{F,V}}{k_B T}} \tag{A.9}$$

Ce qui importe dans une cellule photovoltaïque est la conversion de puissance radiative en puissance électrique accessible. La photo-génération de porteurs de charge dans le photoabsorbeur par absorption du rayonnement solaire se traduit directement par l'augmentation de l'énergie potentielle chimique du matériau. Cet apport d'énergie chimique peut être relié à la différence entre les quasi-niveaux de Fermi tel que [30]. :

$$\Delta\overline{\mu} = \overline{\mu}_e + \overline{\mu}_h = E_{F,C} - E_{F,V} \tag{A.10}$$

C'est cette quantité d'énergie chimique supplémentaire qui, si extraite sans perte par le transport des électrons et trous hors du photoabsorbeur, donne lieu à un travail électrique utile.

D'après l'équation A.9, on peut ainsi illustrer le lien entre la quantité de porteurs et la séparation des quasi-niveaux de Fermi :

$$\Delta\overline{\mu} = k_B T \ln(\frac{n_e n_h}{N_C N_V}) \tag{A.11}$$

Cette dernière équation (A.11) traduit bien que pour une quantité donnée d'états accessibles dans les bandes de valences et de conduction, plus ceux-ci sont peuplés, plus l'énergie potentielle chimique gagnée par le matériau sera importante.

L'évolution de la quantité de porteurs de charge photogénérés dans un certain volume de semi-conducteur peut être décrite par une loi de continuité :

$$\frac{dn_{e,h}}{dt} = G_{e,h}(x,y,z) - R_{e,h}(x,y,z) - \frac{1}{q}\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{e,h}(x,y,z) \tag{A.12}$$

où $G_{e,h}(x,y,z)$, $R_{e,h}(x,y,z)$ et $\vec{j}_{e,h}(x,y,z)$ sont respectivement le taux de génération, le

4. c'est-à-dire pour $E_C - E_{F,C} > 3k_BT$ et $E_{F,V} - E_V > 3k_BT$

taux de recombinaison et le flux (ou densité de courant) des porteurs considérés.

Le taux de génération est directement lié à la probabilité qu'un électron de la bande de valence se voit excité vers la bande de conduction, soit thermiquement, soit par l'absorption d'un photon. La probabilité que le second type d'événement se produise est caractérisée par le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$, en m^{-1}, défini par la loi de Beer-Lambert qui décrit l'atténuation d'un flux de photons φ^{ph} dans un matériau [30] :

$$\varphi^{ph}(x,\lambda) = \varphi^{ph}(0,\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x} \tag{A.13}$$

A.2.3. Mécanismes de recombinaison des porteurs de charge libres

A.2.3.1. Recombinaisons radiatives

Afin qu'un équilibre se crée face à la génération de porteurs, différents procédés par lesquels peuvent recombiner un trou de la bande de valence et un électron de la bande de conduction existent naturellement. Parmis eux, le mécanisme de *recombinaison radiative* est toujours actif. En effet, selon la loi de Kirchoff, de manière totalement équivalente à la génération radiative de paires électron-trou (c'est-à-dire via absorption d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$), un trou de la bande de valence et un électron de la bande de conduction évoluant librement recombineront en émettant un photon (voir figure A.3). Le taux de recombinaison radiative équivaut donc à l'irradiance du semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique avec son environnement cherchant à atteindre l'équilibre radiatif, pour lequel on obtient alors [30] :

$$G_{ph}^{rad,0} = R_{e,h}^{rad,0} = G_{e,h}^{rad,0} \tag{A.14}$$

Cette égalité illustre la loi de radiation de Kirchoff qui souligne qu'à l'équilibre thermodynamique et radiatif avec l'environnement, la génération de porteurs – soit donc le taux d'absorption – pour chaque intervalle infinitésimal de longueurs d'onde est compensé par un taux égal de recombinaison radiative. Le semi-conducteur se comporte alors comme un corps noir à la température T_c, ainsi :

$$G_{ph}^{rad,0} = \int_0^\infty \frac{2\Omega}{h^3c^2}\frac{a(E)E^2}{e^{\frac{E}{k_BT_c}}-1}dE \tag{A.15}$$

où Ω est l'angle solide d'émission.

En considérant une excitation lumineuse générant des paires électron-trou, le semi-conducteur, après thermalisation des porteurs de charges est dans un état de quasi-équilibre radiatif, décrit par les équations A.8. Pour qu'il atteigne l'équilibre, le semi-conducteur émet spontanément des photons par recombinaison radiative. On peut dériver le flux radiatif du semi-conducteur (c'est-à-dire le taux d'émission spontanée de photons par transition bande-à-bande) et arriver à l'équation de Lasher-Stern-Würfel [30, 238] :

$$G_{ph}^{rad} = R_{e,h}^{rad} = \Phi_{emis}(T_c) = \int_0^\infty \frac{2\Omega}{h^3c^2}\frac{a(E)E^2}{e^{\frac{E-\Delta\overline{\mu}}{k_BT_c}}-1}dE \tag{A.16}$$

où $a(E)$ est l'absorptivité du semi-conducteur. Cette dernière est définie comme :

$$a(E) = 1 - e^{-\alpha(E)x} \tag{A.17}$$

avec α le coefficient d'absorption du matériau. L'équation A.16 peut ainsi permettre d'évaluer le degré de séparation des quasi-niveaux de Fermi à l'aide de mesures de photoluminescence.

Si l'approximation de Boltzmann est valide l'équation A.16 peut se simplifier comme suit [30] :

$$G_{ph}^{rad} = G_{ph}^{rad,0}(x,y,z)\frac{n_e n_h}{n_i^2} = G_{ph}^{rad,0}(x,y,z)e^{\frac{\Delta_{\overline{\mu}}}{k_B T_c}} \tag{A.18}$$

A.2.3.2. Recombinaisons non-radiatives

D'autres mécanismes de recombinaisons n'impliquant pas l'émission de photons et donc dénommés *recombinaisons non-radiatives*, peuvent entrer en jeu. Ces mécanismes se distinguent eux-mêmes en deux catégories : les recombinaisons par effet *Auger*, et les recombinaisons via niveaux pièges dans la bande interdite.

Les recombinaisons par effet Auger impliquent toujours trois particules (deux électrons et un trou ou inversement). Comme le montre la figure A.4, en recombinant, l'électron et le trou vont transférer leur énergie à la troisième particule sous forme d'énergie cinétique. Celle-ci sera ensuite perdue sous forme de phonons, par thermalisation. Le taux de recombinaisons Auger est [30]

$$R_{Auger} = n_e n_h (K_e n_e + K_h n_h) \tag{A.19}$$

où K_e et K_h sont des constantes. Celles-ci sont dépendantes du matériau considéré. Dans le cas des cellules à base de Pvk, Lin *et al.* ont pu montrer que les recombinaisons Auger étaient négligeables pour des conditions d'opération usuelles [5] de la cellule photovoltaïque [239].

Les autres mécanismes de recombinaison non-radiatifs impliquent un ou plusieurs états d'énergies dits *pièges* accessibles dans la bande interdite, tel qu'illustré en figure A.4. Ceux-ci offrent des états de plus basses énergies sur lesquels les porteurs libres peuvent se relaxer via l'émission d'un phonon (ou éventuellement d'un photon, néanmoins on parle tout de même de recombinaisons non-radiatives). Ces états sont introduits soit dans le volume du semi-conducteur par des impuretés qui agissent comme des dopants profonds (mécanisme de Shockley, Read et Hall – SRH), soit à la surface, où la rupture de la symétrie cristalline génère de tels pièges.

Le taux de recombinaison SRH sur un niveau situé à l'énergie E_{imp} dans le gap est [240] :

$$R_{SRH} = \frac{n_e n_p - n_e^0 n_p^0}{\tau_e(n_e + n_{e,imp}(E_{imp}) + \tau_h(n_h + n_{h,imp}(E_{imp})} \tag{A.20}$$

Ici $\tau_{e,h}$ représente la durée de vie d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence respectivement. Enfin, $n_{e,h,imp}(E_{imp})$ représente la densité d'impuretés respectivement de type accepteur occupées par un électron et de type

5. Niveau d'injection bas ou moyen.

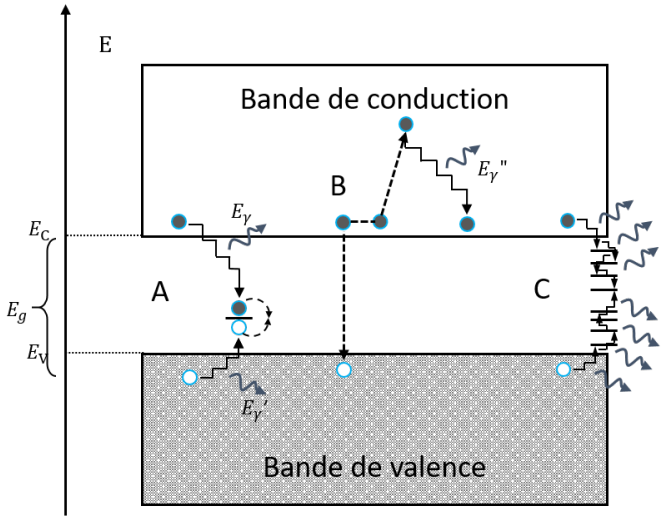

Figure A.4. – Schéma des différents mécanismes de recombinaison non-radiative. A : recombinaison assisté par un état piège (SRH) ; B : recombinaison par effet Auger ; C : recombinaison de surface.

donneur occupées par un trou. Elle est fonction de la position du niveau piège dans la bande interdite telle que : $n_{e,imp}(E_{imp}) = N_C e^{\frac{E_{imp}-E_C}{k_B T}}$ et $n_{h,imp}(E_{imp}) = N_V e^{\frac{E_{imp}-E_V}{k_B T}}$.

Ces différents phénomènes de recombinaisons non-radiatives sont l'origine principale des mécanismes limitant le rendement réel d'une cellule photovoltaïque par rapport au rendement de conversion théorique calculé pour ce type de cellule [36].

A.3. Bilan radiatif et limite thermodynamique de rendement

Un bilan radiatif entre une cellule photovoltaïque et son environnement peut être réalisé pour déterminer le rendement théorique de cette cellule. Cette méthode fut employée initialement par Shockley et Queisser dans leur étude de la limite théorique maximum du rendement d'une cellule photovoltaïque idéale basée sur une jonction p-n [33]. Cette méthode consiste à établir le bilan des flux de photons reçus et émis par la cellule photovoltaïque pour déterminer le courant extrait dans des conditions théoriques idéales.

Afin de déterminer à la manière de Shockley et Queisser la limite maximum de rendement de conversion de l'énergie radiative en énergie électrique d'une cellule SJ idéale, on pose les conditions suivantes :

1. tout photon d'énergie $h\nu > E_g$ est absorbé et tout photon d'énergie $h\nu < E_g$ est transmis hors du semi-conducteur, ce qui équivaut à $a(E) = 1 \,\forall\, E > E_g$ et $a(E) = 0 \,\forall\, E < E_g$;

2. tout photon absorbé génère une paire électron-trou libre et sa probabilité d'être collecté aux bornes de la cellule est 1 en court-circuit ;

3. les recombinaisons de porteurs de charge sont uniquement radiatives ;

4. la conversion d'énergie chimique après thermalisation en travail électrique se fait sans perte ;

5. le semiconducteur à l'équilibre thermodynamique et radiatif est un corps noir à $T = 300$ K

A.3.1. Détermination de la densité de courant des porteurs de charge extraits de l'absorbeur

Revenons à l'équation de continuité A.12. A l'équilibre thermodynamique et considérant un courant selon une seule direction on a :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(x) = qG_{e,h}(x) - qR_{e,h}(x)$$

En intégrant sur le volume de l'absorbeur on obtient :

$$J(x) = q \int_{L_x} G_{e,h}(x)dx - q \int_{L_x} R_{e,h}(x)dx \tag{A.21}$$

Or d'après les conditions 2 et 3, l'équation A.21 peut être réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned} dJ(x) &= q\left[(G_{e,h}^{abs}(x)+G_{e,h}^{0}(x))-G_{ph}^{rad}(x)\right]dx \\ &= q\int_0^\infty a(E)\left(\varphi_{BB}(E,T_s)+\varphi_{BB}(E,T_c)-\varphi_{emis}(E,T_c)\right)dx \\ &= q\frac{2\pi}{h^3c^2}\int_{E_g}^\infty \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_BT_s}}-1}dEdx \\ &\quad +q\frac{2\pi}{h^3c^2}\int_{E_g}^\infty \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_BT_c}}-1}dEdx \\ &\quad -q\frac{2\pi}{h^3c^2}\int_{E_g}^\infty \frac{E^2}{e^{\frac{E-\Delta\overline{\mu}}{k_BT_c}}-1}dEdx \end{aligned} \tag{A.22}$$

On comprend donc que le courant de chaque type de porteurs de charge extrait de l'absorbeur est la différence entre la quantité générée (thermiquement et par absorption de photons) et la quantité de photons ré-émis par recombinaison radiative. Eventuellement, on peut remplacer $\varphi_{BB}(E,T_s)$ par le flux $\varphi_{AM1.5G}$ dont l'integration spectrale donne $I_{AM1.5G}$ défini en annexe A.1. Sous l'approximation de Boltzmann, on peut encore simplifier selon l'équation A.18, ce qui donne :

$$\begin{aligned} dJ(x) &= q\left[G_{e,h}^{0}(x)+G_{e,h}^{abs}(x)-G_{e,h}^{rad,0}(x)e^{\frac{\Delta\overline{\mu}}{k_BT_c}}\right]dx \\ &= q\left[G_{e,h}^{abs}(x)-G_{e,h}^{0}(x)\left(e^{\frac{\Delta\overline{\mu}}{k_BT_c}}-1\right)\right]dx \end{aligned} \tag{A.23}$$

Cette égalité est de la forme d'une équation de diode et elle définit la densité de courant extrait d'une cellule idéale en fonction de la séparation des quasi-niveaux de Fermi.

A.3.2. Grandeurs caractéristiques d'une cellule photovoltaïque SJ idéale dans les conditions de Shockley-Queisser

A.3.2.1. Limite radiative de la densité de courant de court-circuit

Si on se place dans un cas où les bornes du semi-conducteur sont en court-circuit, induisant l'extraction totale des charges, alors $\Delta\overline{\mu}=0$ et J est maximum. On définit ainsi :

$$\begin{aligned} J_{SC}^{\text{idéal}} &= -q\int_{L_x} G_{eh}^{abs}(x)dx \\ &= -q\int_{L_x}\int_{E_g}^\infty \varphi_{AM1.5G}dEdx \end{aligned} \tag{A.24}$$

L'équation A.24 définie la limite théorique maximale du courant de court-circuit pouvant être généré par une cellule photovoltaïque SJ idéale.

Enfin, en définissant le *courant d'obscurité* $J_0^{rad}=q\int_{L_x}G_{e,h}^{0}(x)dx$ on retrouve la forme

bien connue de l'équation de la densité de courant (ici exprimé pour un seule type de porteurs) d'une cellule photovoltaïque SJ [36] :

$$J = J_0^{rad}\left(e^{\frac{\Delta\overline{\mu}}{k_B T_c}} - 1\right) - J_{SC}^{\text{idéal}} \tag{A.25}$$

A.3.2.2. Limite radiative de la tension de circuit ouvert

A circuit ouvert maintenant, $\Delta\overline{\mu}$ est maximum et les charges ne peuvent plus être extraites. On a donc :

$$\begin{aligned} J = 0 \quad &\Longleftrightarrow \quad \frac{J_{SC}^{\text{idéal}}}{J_0^{rad}} = e^{\frac{qV_{OC}^{SQ}}{k_B T_c}} - 1 \\ &\Longleftrightarrow \quad V_{OC}^{SQ} = \frac{k_B T}{q}\ln\left(\frac{J_{SC}^{\text{idéal}}}{J_0^{rad}} + 1\right) \end{aligned} \tag{A.26}$$

où V_{OC}^{SQ} représente la limite maximale théorique de $\mathrm{V_{OC}}$ atteignable par une cellule idéale qui ne subit pas de recombinaisons non-radiatives.

A.3.2.3. Puissance électrique extraite d'une cellule photovoltaïque dans les conditions de Shockley-Queisser

Maintenant qu'on connait la densité de courant extraite du photoabsorbeur par des contacts idéaux, on peut déduire la quantité de travail que la cellule peut fournir. D'après la condition 4 énoncée en début de cette partie, on sait que l'apport d'énergie chimique dû à la photo-génération de paires électron-trou (équation (A.11)) est convertible sans perte en énergie électrique par les contacts de la cellule, ce qui s'exprime par

$$\Delta\overline{\mu} = qV \tag{A.27}$$

où V est la tension mesurable aux borne d'une cellule idéale. D'où la puissance extraite :

$$P = \frac{1}{q} J\Delta\overline{\mu} = JV \tag{A.28}$$

A.3.2.4. Limite de rendement de conversion de Shockley-Queisser

La puissance pouvant être extraite d'une cellule SJ dont le fonctionnement suit l'équation (A.28) est maximale pour un certain couple de valeurs $(J(V_{MPP}), V_{MPP})$. Le rendement maximum de conversion d'énergie radiative en énergie électrique est donc le rapport de cette puissance maximale émise par la cellule par la puissance du rayonnement incident :

$$\eta = \frac{J(V_{MPP})V_{MPP}}{\Phi_{AM1.5G}} \tag{A.29}$$

L'évaluation de η nécessite donc le calcul de V_{MPP} avec lequel on peut déduire $J(V_{MPP})$. Or à $V = V_{MPP}$ on a $\frac{dP}{dV} = 0$. Ainsi :

$$\begin{aligned}\frac{d(J\times V)}{dV}=0 \quad &\Longleftrightarrow \quad 0=\frac{dJ}{dV}V_{MPP}+J(V_{MPP})\\ &\Longleftrightarrow \quad 0=-J_{SC}^{SQ}\\ &\qquad +J_0^{rad}\left(e^{\frac{qV_{MPP}}{k_BT}}+\frac{qV_{MPP}}{k_BT}e^{\frac{qV_{MPP}}{k_BT}}-1\right)\end{aligned} \tag{A.30}$$

Cette équation de la forme $e^x + xe^x + A = 0$ peut être résolue numériquement ou bien analytiquement à l'aide d'une *fonction W de Lambert* et de simplifications issues du fait que $qV_{MPP} \gg k_BT$.

En considérant une cellule SJ idéale dont le photo-absorbeur a une énergie de gap E_g = 1,34 eV, le rendement maximum théorique de conversion peut ainsi être calculé (sous AM1.5G) comme étant de 33,7 % [].

A.3.2.5. Facteur de forme et rendement

On peut également définir la grandeur caractéristique de *facteur de forme* (FF), qui permet de relier les valeurs de J_{SC} et V_{OC} à P_{max} :

$$\mathrm{FF}=\frac{J_{V_{MPP}}V_{MPP}}{J_{SC}V_{OC}} \tag{A.31}$$

ce qui correspond au rapport de l'aire sous la courbe J(V) dans le 4$^{\text{ème}}$ quadrant par l'aire d'un rectangle dont les côtés sont définis par J_{SC} et V_{OC} (voir figure 1.3, en chapitre 1). On obtient ainsi la relation suivante :

$$\eta=\frac{J_{SC}V_{OC}\mathrm{FF}}{\Phi_{AM1.5G}} \tag{A.32}$$

Annexe B.

Enveloppe d'étalement sur une surface

A partir des valeurs des composantes polaires γ_S^P et dispersives γ_S^D de l'énergie de surface d'un matériau, on peut déterminer l'ensemble des couples des composantes polaires et disperses (γ_L^P, γ_L^D) des liquides qui formeraient une goutte d'angle de contact $\theta = 0°$ sur cette même surface.

En effet, l'équation d'Owens-Wendt donne :

$$\gamma_L \frac{1+\cos(\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \tag{B.1}$$

En posant $\theta = 0°$, on a :

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} &\iff \gamma_L^P + \gamma_L^D = \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D} \\
&\iff \gamma_L^P - \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\gamma_L^P} = \sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D} - \gamma_L^D \\
&\iff \sqrt{\gamma_L^P}\left(\sqrt{\gamma_L^P} - \sqrt{\gamma_S^P}\right) = \sqrt{\gamma_L^D}\left(\sqrt{\gamma_S^D} - \sqrt{\gamma_L^D}\right) \\
&\iff \gamma_L^P\left(\sqrt{\gamma_L^P} - \sqrt{\gamma_S^P}\right)^2 = \gamma_L^D\left(\sqrt{\gamma_S^D} - \sqrt{\gamma_L^D}\right)^2
\end{aligned} \tag{B.2}$$

L'équation B.2 est de la forme : $y^2(y-a)^2 = x^2(x-b)^2$
où $y = \sqrt{\gamma_L^P}$, $x = \sqrt{\gamma_L^D}$, $a = \sqrt{\gamma_S^P}$, et $b = \sqrt{\gamma_S^D}$. L'expression B.2 simplifiée devient :

$$\begin{aligned}
y^2(y-a)^2 = x^2(x-b)^2 &\iff y^2(y-a)^2 - x^2(x-b)^2 = 0 \\
&\iff (y(y-a) + x(x-b))\,(y(y-a) - x(x-b)) \\
&\iff \begin{cases} y(y-a) + x(x-b) &= 0 \\ \text{ou} & \\ y(y-a) - x(x-b) &= 0 \end{cases} \\
&\iff \begin{cases} y^2 - ay + x(x-b) &= 0 \\ \text{ou} & \\ y^2 - ay - x(x-b) &= 0 \end{cases}
\end{aligned} \tag{B.3}$$

Nous nous retrouvons donc avec des équations polynomiales du second degré. Par

conséquent, l'ensemble des $x = \sqrt{\gamma_L^D}$ pour lesquels une solution réelle à l'équation B.3 existe sont tels que le discriminant de chaque sous-équation est supérieur ou égal à 0. Or, les deux discriminants s'avèrent être l'exact opposé l'un de l'autre. Par conséquent, seule l'une des deux équations est valide et on a simplement :

$$\begin{aligned} y^2 - ay + x(x-b) = 0 \iff & \left(y - \frac{a - \sqrt{a^2 - 4x(x-b)}}{2}\right)\left(y - \frac{a + \sqrt{a^2 - 4x(x-b)}}{2}\right) = 0 \\ \iff & \begin{cases} y = \frac{a - \sqrt{a^2 - 4x(x-b)}}{2} \\ \text{ou} \\ y = \frac{a + \sqrt{a^2 - 4x(x-b)}}{2} \end{cases} \end{aligned} \tag{B.4}$$

Et donc, en remplaçant $y = \sqrt{\gamma_L^P}$, $x = \sqrt{\gamma_L^D}$, $a = \sqrt{\gamma_S^P}$, et $b = \sqrt{\gamma_S^D}$, on obtient :

$$\begin{cases} \gamma_L^P = \frac{1}{2}\left(\gamma_S^P - \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\gamma_S^P - 4\gamma_L^D + 4\sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D}} - 2\gamma_L^D + 2\sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D}\right) \\ \text{ou} \\ \gamma_L^P = \frac{1}{2}\left(\gamma_S^P + \sqrt{\gamma_S^P}\sqrt{\gamma_S^P - 4\gamma_L^D + 4\sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D}} - 2\gamma_L^D + 2\sqrt{\gamma_S^D}\sqrt{\gamma_L^D}\right) \end{cases} \tag{B.5}$$

Il devient alors possible de tracer l'ensemble des points γ_L^P sur tout un intervalle de γ_L^D en fonction de l'équation B.5 et ainsi représenter une *enveloppe* des tensions superficielles des liquides pouvant s'étaler sur la surface considérée d'énergie de surface $\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D$.

Annexe C.

Programme d'interpolation des mesures de spectroscopie d'impédance

Les mesures de spectroscopie d'impédance réalisées au cours de la thèse et dont certains résultats sont présentés en chapitre chapitre 4 ont nécessité la création d'un programme pour interpoler les données expérimentales avec un modèle de circuit électronique équivalent. Le modèle de fit est inspiré des travaux de F Fabregat-Santiago *et al.* [241] et de E von Hauff *et al.* [164]. Le code python de ce programme est donné ci-dessous :

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Reference:
1. A. Bou et al., J. Phys. Chem. Lett. 11, 8654-8659 (2020).
2. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert,
 Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13, 9083-9118 (2011).
3. E. Von Hauff, J. Phys. Chem. C, 18, 123, 11329-11346 (2019).
"""
import os
from impedance import preprocessing
from impedance.models.circuits import CustomCircuit
from impedance.visualization import plot_nyquist
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import csv

# Code main
# Data file structure modification for Impedance.py handling
filename = "ALDCell3_MSky.csv" # csv file name containing raw impedance spectro values
df0= pd.read_csv(filename)
df1=df0.T
df=df1[0:3].T

Frequency = np.array(list(df.Frequency))
ReZ = np.array(list(df.ReZ))
ImZ=-np.array(list(df.ImZ))

DF= pd.DataFrame([Frequency, ReZ, ImZ]).T
DF.to_csv('Impedance_Data.csv', header=False, index=False)

# Load data with Impedance.py
frequencies, Z = preprocessing.readCSV('Impedance_Data.csv')

# keep only the impedance data in the first quandrant
frequencies, Z = preprocessing.ignoreBelowX(frequencies, Z)
#print(frequencies)

# Impedance model definition
### 2semi-circles
###circuit = 'R0-p(R2-p(R1,C1),C2)'
# 2semi-circles Ke et al.:
#circuit = 'R0-p(R1,C1)-p(R2,C2)'
## 2 Distorted semicircles :
circuit = 'R0-p(R1,CPE1)-p(R2,CPE2)' # chosen model
# Initial conditions

### 2 Distorted semicircles
initial_guess = [12, 70, 1e-8, 1, 150, .0000003, 0.95] # initial guesses obtained from :
                                                       # raw data
                                                       # several modelling iterations
##
circuit = CustomCircuit(circuit, initial_guess=initial_guess) # mathematical equivalent circuit modelling
circuit.fit(frequencies, Z) # Data fit with defined equivalent circuit

# resulting fit impedance
Z_fit = circuit.predict(frequencies)
# Printing of parameters
print(circuit)

# Extract fitting values to CSV

data_fit = np.array([frequencies, np.real(Z_fit), np.imag(Z_fit)]).T
df_fit = pd.DataFrame(data_fit, index = None, columns=['Frequency', 'ReZ_fit', 'ImZ_fit'])
df_fit.to_csv("Impedance_from_fit.csv", index=None)

# Plot data and fitting points
circuit.plot(f_data=frequencies, Z_data=Z, kind='nyquist')
plt.legend(['Data', 'Fit'])
plt.show()
```

Annexe D.

Compléments sur les caractérisations des couches minces de SnO_2

D.1. Propriétés optiques

La caractérisation optique de couches de SnO_2 est passée par la mesure des spectres de transmission d'empilements de quartz/SnO_2^{ALD} et quartz/SnO_2^{NP} mais aussi d'empilements de verre/SnO_2^{ALD} et verre/SnO_2^{NP} ou encore verre/ITO/SnO_2^{ALD} et verre/ITO/SnO_2^{NP}. Les transmissions effectives sur les gammes de longueurs d'onde [300 ; 800] nm et [750 ; 1 100] nm issues de ces mesures sont rassemblées dans le tableau D.1 ci-après.

Table D.1. – Valeurs moyennes de transmission optique effective de divers empilements calculées pour les intervalles de longueurs d'onde [300 ; 800] nm et [750 ; 1100] nm.

	T_{eff} [%] (300 – 800 nm)	T_{eff} [%] (750 – 1 100 nm)
quartz	$93{,}9 \pm 0{,}6$	$94{,}2 \pm 0{,}4$
quartz/SnO_2^{NP}	91 ± 1	92 ± 1
quartz/SnO_2^{ALD}	$83{,}1 \pm 0{,}5$	$90{,}0 \pm 1$
quartz/SnO_2^{ALD}-120 °C	$85{,}6 \pm 0{,}3$	$91{,}7 \pm 0{,}2$
verre	$91{,}7 \pm 0{,}6$	$92{,}2 \pm 0{,}4$
verre/SnO_2^{NP}	$88{,}8 \pm 0{,}2$	$87{,}9 \pm 0{,}1$
verre/SnO_2^{ALD}	$81{,}7 \pm 0{,}5$	87 ± 1
verre/ITO	$82{,}2 \pm 0{,}5$	$74{,}9 \pm 0{,}5$
verre/ITO/SnO_2^{NP}	83 ± 3	77 ± 2
verre/ITO/SnO_2^{ALD}	78 ± 2	73 ± 1

D.2. Évaluation de la cristallinité des films de SnO_2

Les couches minces de SnO_2^{ALD} et SnO_2^{NP}, déposées sur verre/ITO, ont été caractérisées par DRX (protocole en paragraphe section 2.2.6). Les diffractogrammes correspondants sont visibles en figure D.1. On remarque sur ces derniers que les couches de 30 nm de SnO_2 n'ont pas de signature cristallines pouvant les différencier de l'ITO sous-jacent. On en déduit que leur cristallinité est relativement faible. Dans le cas du SnO_2^{NP}, cette cristallinité se restreint très probablement au volume de chaque nano-particule. Par comparaison, on peut supposer que le SnO_2^{ALD} présente également une structure ordonnée limitée à de petits volumes nanométriques.

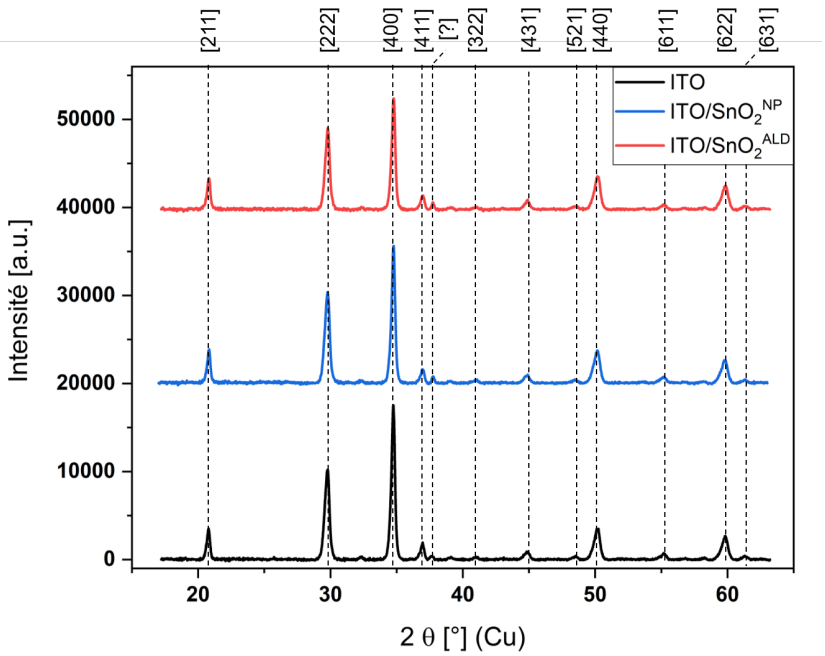

Figure D.1. – Diffractogrammes de couches de 30 nm en SnO_2^{ALD} et de SnO_2^{NP} déposées sur substrats de verre/ITO. Les plans cristallins correspondants aux pics sont notés entre crochet [175, 242]. Le pic s'élevant à $2\theta \approx 37{,}7°$ peut correspondre à la fois à la famille de plans [105] d'une phase d'In_2O_3 orthorhombique [243] ou à la famille de plans [200] d'une phase de SnO_2.

Annexe E.

Compléments de résultats de DRX sur films de Pvk

Cette annexe présente des résultats complémentaires sur l'étude des propriétés cristallographiques de films de pérovskite issus de mesures par DRX.

Table E.1. – Identification des familles de plans cristallins attribuées aux pics de DRX recensés sur les diffractogrammes acquis sur cellules Pvk.

Angle de diffraction	Espèce	Famille de plan	Référence
12,7°	PbI_2	(001)	[187, 188]
14,0°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(001)	[189–191]
20,0°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(011)	[189–191]
21,5°	ITO	(211)	[175]
21,8°	$PbBr_2$	(120)	[193]
24,5°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(111)	[189–191]
25,7°	PbI_2	(011)	[187, 188]
28,3°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(002)	[189–191]
28,8°	$PbBr_2$	(210)	[193]
30,5°	ITO	(222)	[175]
31,8°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(012)	[189–191]
34,6°	PbI_2	(102)	[187, 188]
35,0°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(112)	[189–191]
35,4°	ITO	(400)	[175]
37,7°	ITO	(411)	[175]
37,9°	$PbBr_2$	(031)	[193]

Table E.2. – Identification des familles de plans cristallins attribuées aux pics de DRX recensés sur les diffractogrammes acquis sur cellules Pvk. SUITE

38,3°	Au	(111)	[192]
38,8°	PbI_2	(003)	[187, 188]
39,7°	PbI_2	(110)	[187, 188]
40,0°	$PbBr_2$	(310)	[193]
40,6°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(022)	[189–191]
43,1°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(003)	[189–191]
44,5°	Au	(200)	[192]
44,8°	$PbBr_2$	(040)	[193]
45,6°	ITO	(431)	[175]
50,3°	$Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{17})_3$	(222)	[189–191]
50,9°	$PbBr_2$	(400)	[193]
51,0°	ITO	(440)	[175]
52,7°	PbI_2	(004)	[187, 188]
60,7°	PbI_2	(023)	[187, 188]

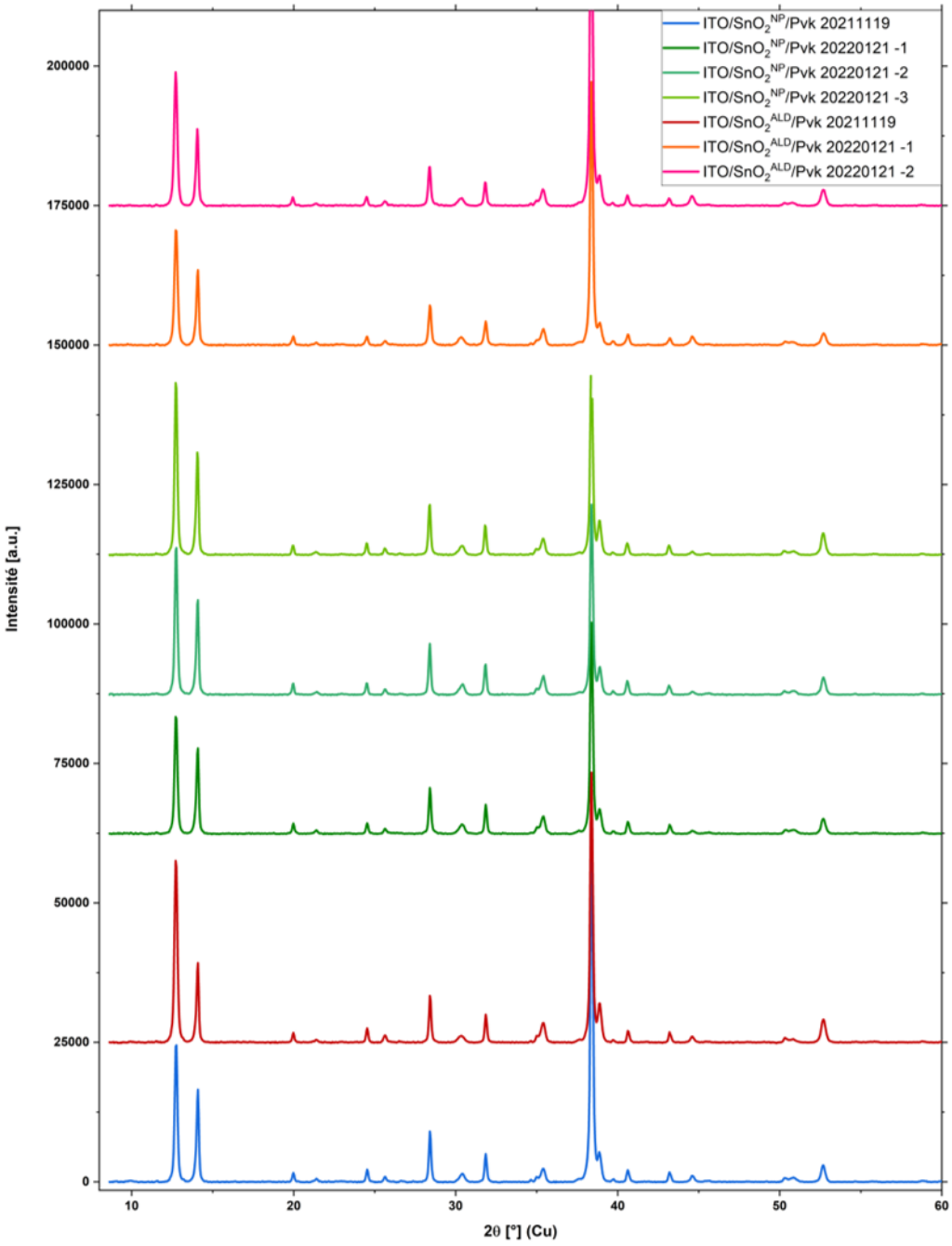

Figure E.1. – Diffractogrammes acquis sur plusieurs cellules SJ Pvk dont l'ESL est soit en SnO_2^{ALD} soit en SnO_2^{NP}.

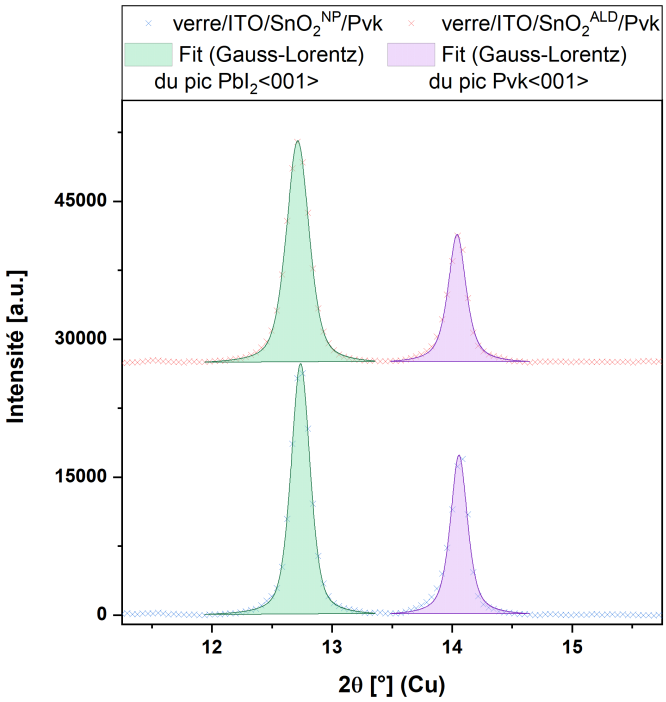

Figure E.2. – Interpolation des pics correspondants aux plans (001) du PbI_2 et obtenus par DRX sur des cellules SJ Pvk dont l'ESL est en SnO_2^{ALD} ou en SnO_2^{NP}.

Annexe F.

Caractérisation de l'interface SnO_2/pérovskite par imagerie TEM

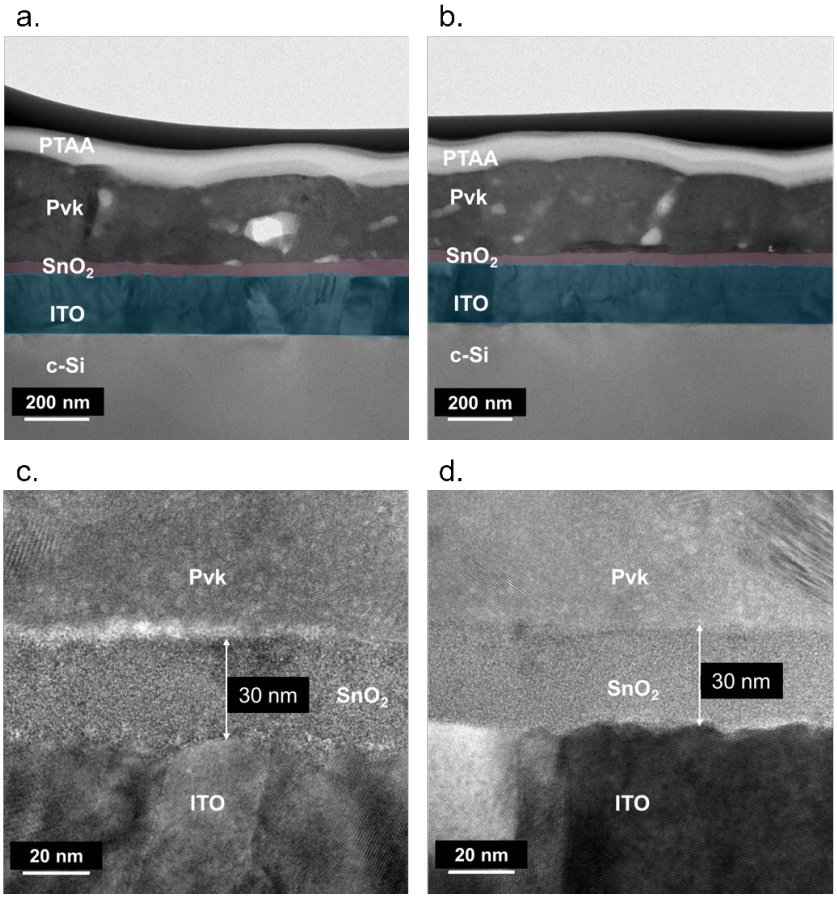

Figure F.1. – Images MET d'une vue en coupe d'un empilement de c-Si/ITOSnO_2^{ALD}/Pvk, à divers grossissements. Les couches de SnO_2^{ALD} et d'ITO ont été colorées pour aider la visualisation aux plus faibles grossissements (a. et b.).

En complément des clichés MET visibles en partie 5.2.1 du chapitre 5, la figure F.1 présente des clichés MET supplémentaire à différents grossissements d'un empilement c-Si/ITO/SnO_2^{ALD}/Pvk en vue de coupe. La figure F.2 présente quant à elle des clichés MET supplémentaires en vue de coupe pour un empilement c-Si/ITO/SnO_2^{NP}/Pvk.

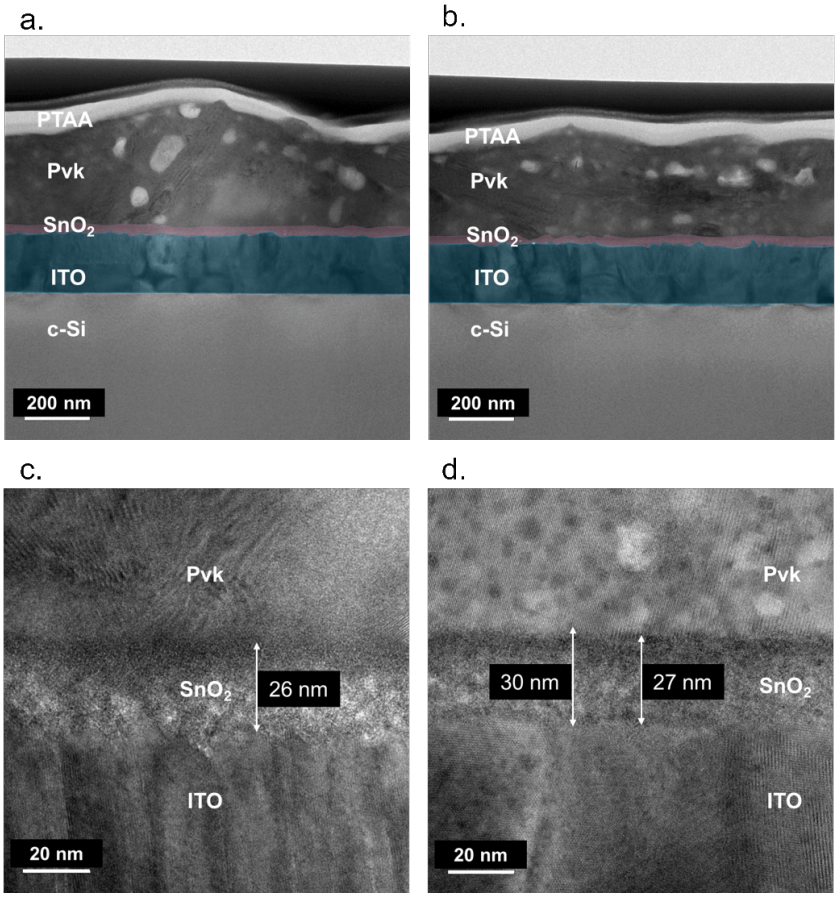

Figure F.2. – Images MET d'une vue en coupe d'un empilement de c-Si/ITOSnO_2^{NP}/Pvk, à divers grossissements. Les couches de SnO_2^{ALD} et d'ITO ont été colorées pour aider la visualisation aux plus faibles grossissements (a. et b.).