



**HAL**  
open science

# Comportements photo électrochimique et optoélectronique des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) riches en azote

Youssof Dandal

► **To cite this version:**

Youssof Dandal. Comportements photo électrochimique et optoélectronique des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) riches en azote. Autre. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS588 . tel-04224023v1

**HAL Id: tel-04224023**

**<https://theses.hal.science/tel-04224023v1>**

Submitted on 1 Oct 2023 (v1), last revised 4 Dec 2023 (v2)

**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.

# Sorbonne Université

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-centre (ED 388)

*Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE)*

---

## Comportements photo électrochimique et optoélectronique des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) riches en azote

---

**Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique**

**De Sorbonne Université**

Présentée par :

Youssef DANDAL

Dirigée par Alain PAILLERET

Présentée et soutenue publiquement le 30 Septembre 2022

**Devant un jury composé de :**

Rapporteurs :	Mme Emmanuelle DELEPORTE	Professeure, Université Paris Saclay
	M. Fabrice GOUBARD	Professeur, CY Cergy Paris Université
Examineur :	Mme Florence GARRELIE	Professeure, Université Jean Monnet
Directeur de thèse :	M. Alain PAILLERET	Maitre de Conférences-HDR, Sorbonne Université

*Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UMR 8235)*

*4 Place Jussieu, (case courrier 133), F-75005, Paris, France.*









# Remerciements

*Le présent travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes que je suis ravi de pouvoir remercier dans cette partie.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier M. Hubert PERROT, directeur du laboratoire LISE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant la durée de ma thèse.*

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude au Dr. Alain PAILLERET, mon directeur de thèse, pour tout le temps qu'il m'a consacré, les conseils qu'il m'a prodigués, la confiance qu'il m'a accordée et pour la grande liberté dont j'ai bénéficié pendant ces trois années. Sa grande culture scientifique, sa passion pour la recherche et sa bienveillance m'ont permis d'évoluer dans une atmosphère idéale et d'être plus autonome. Sa disponibilité et ses grandes qualités humaines m'ont permis de mener à bien ce travail, son incroyable enthousiasme restera pour moi un modèle.*

*Ma profonde gratitude va également à Mme Emmanuelle DELEPORTE, Mme Florence GARRELIE et M. Fabrice GOUBARD pour avoir accepté de relire mon manuscrit et pour avoir participé au jury de ma soutenance de thèse.*

*Je remercie le Dr. Hubert CACHET, Directeur de Recherche au CNRS au LISE, et Pr. Sidi OULD SAAD HAMADY, Professeur de l'Université de Lorraine, LMOPS (Université de Lorraine & CentraleSupélec), pour les discussions que j'ai pu avoir avec lui, ainsi que pour le soutien et l'aide qu'il m'a accordé tout au long de ma thèse.*

*J'adresse ma reconnaissance à tout le personnel du LISE pour leur accueil chaleureux et leur comportement exemplaire envers moi. Je m'adresse particulièrement à Madame Florence BILLON, Madame Françoise PILLIER, Monsieur Cyrille BAZIN, qui ont toujours répondu gentiment à mes sollicitations et mes questions. Merci à toutes et à tous.*

*Je remercie tous les personnels de la plateforme SAFIR, M. Emrick BRIAND, Ian VICKRIDGE et Jean-Jacques GANEM pour leur précieuse contribution et leurs explications durant les mesures nucléaires effectuées à l'INSP.*

*A ma femme Jazia AWASSA DANDAL, Comment te remercier pour ta présence, Tu es toujours là pour moi, dans n'importe quelle circonstance. Tu m'écoutes te raconter mes problèmes, tu me remontes le moral quand je suis stressé, tu m'encourages quand je baisse les bras et tu me consoles quand je subis un échec. Les mots sont peu de choses pour te dire merci pour tout cela, je le sais. Mais je tenais à le faire. Merci infiniment pour tout.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de différentes façons à la réussite de cette thèse et plus particulièrement mes amis qui étaient toujours là pour moi, Ahmad DAHER, Khaled HALLAK, Hassan KHODER, Mohamed JEZZINI, Monsieur et Madame MKANNA, Monsieur et Madame ZEIN, Monsieur et Madame FARHAT, tous mes amis du labo, Sophia AKKARI, Zakaria BENBOUZID, Ines AMOKRANE, Oumâima GHARBI, Adnane BOUZINA, Soumaya NOUIGUES, Nelson ACEVEDO, Michel EL SADDY.*

*Mes plus profonds remerciements vont à ma famille. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé, Je tiens à remercier mon père qui m'a appris à être une personne indépendante et déterminée, à ma mère adorée sans qui je ne pourrais jamais atteindre mes objectifs et réussir ma vie, à mes frères Ziad, Iyad, Jihad, Imad et Mohammed. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.*

*À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.*



# Sommaire général

Remerciement	I
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art	6
1. Introduction générale sur les matériaux carbonés	8
1.1. Le concept d'hybridation	8
1.1.1. Hybridation $sp^3$	9
1.1.2. Hybridation $sp^2$	10
1.1.3. Hybridation $sp$	11
1.1.4. Résumé sur l'hybridation du carbone	12
1.2. Couches minces de carbone amorphe (a-C)	12
2. Matériaux carbonés dopés	14
2.1. Les différents types de nitrures de carbone amorphes	17
2.2. Structure des nitrures de carbone amorphes	19
3. Techniques des dépôts et propriétés optoélectroniques des nitrures d'a-CN <sub>x</sub>	21
3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)	22
3.2. Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD)	23
3.2.1. Dépôt par Laser Pulsé (PLD)	23
3.2.2. Technique de pulvérisation cathodique	27
4. Défis futurs et opportunités des matériaux a-CN <sub>x</sub>	42

4.1. Les trois générations de cellules photovoltaïques _____	43
4.2. Les matériaux a-CN <sub>x</sub> et le photovoltaïque : Vers l'intégration des a-CN <sub>x</sub> dans les PSCs	44
5. Conclusion _____	46
Références _____	49
Liste des figures _____	57
Liste des tableaux _____	58
Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation _____	59
1. Méthodes d'élaboration des couches minces et des jonctions étudiées _____	63
1.1. Substrats _____	63
1.2. Dépôt d'a-CN <sub>x</sub> par Pulvérisation Cathodique Magnétron Réactif sous courant continu (DCMS) _____	64
1.2.1. Chambre du dépôt _____	64
1.2.2. Procédure de dépôt d'a-CN <sub>x</sub> _____	65
1.2.3. Balayage des paramètres de dépôt _____	66
1.3. Stockage des échantillons _____	68
1.4. Elaboration des films minces de pérovskite (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) _____	69
1.4.1. Electrodeposition de dioxyde de plomb (PbO <sub>2</sub> ) _____	69
1.4.2. Conversion du dioxyde de plomb en iodure de Plomb(II) (PbI <sub>2</sub> ) _____	71
1.4.3. Conversion de l'iodure de plomb en pérovskite (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) _____	71
1.5. Elaborations de jonctions Schottky et p-n _____	72
1.5.1. Evaporation thermique _____	73
1.5.2. Contact Métal / Semi-conducteur _____	75
1.5.3. Jonction p-n _____	78

2. Techniques de caractérisations chimiques, structurales et optoélectroniques _____	79
2.1. Caractérisations chimiques quantitatives _____	79
2.1.1. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) _____	80
2.1.2. Analyse de réaction nucléaire (NRA) _____	81
2.1.3. Analyse de détection de recul élastique (ERDA) _____	81
2.1.4. Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDS) _____	82
2.2. Caractérisations structurales _____	82
2.2.1. Spectroscopie Raman _____	82
2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) _____	86
2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) _____	87
2.2.4. Analyse par diffraction des rayons X: DRX _____	88
2.3. Caractérisation optoélectroniques, photovoltaïques et électrochimiques _____	89
2.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible _____	89
2.3.2. Mesures des conductivités à 4 pointes _____	89
2.3.3. Caractéristiques photovoltaïques _____	90
2.3.4. Caractéristiques électrochimiques : les tracés de Mott-Schottky _____	95
3. Aperçu sur le logiciel de simulation SCAPS-1D _____	97
3.1. Introduction au logiciel SCAPS-1D _____	97
3.2. Menu et fonctions principaux _____	98
3.2.1. Définition de la structure de la cellule solaire à simuler _____	98
3.2.2. Définition des conditions de simulation _____	100
3.2.3. Définitions des défauts et recombinaisons _____	100
3.2.4. Equations de base _____	101

Références _____	102
Liste des figures _____	103
Liste des tableaux _____	105
Chapitre III : Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physicochimique et optoélectroniques de nitrure de carbone amorphe _____	106
1. Introduction _____	108
2. Analyses optoélectroniques et microstructurales de couches minces d'a-CN <sub>x</sub> à 0,4 et 1 Pa _____	108
2.1. Résultats et discussion _____	108
2.1.1. Test de stabilité des échantillons _____	108
2.1.2. Caractérisations structurelles et chimiques _____	110
2.1.3. Caractérisations optoélectroniques et électrochimiques _____	124
3. Conclusion _____	144
Références _____	147
Liste des figures _____	148
Liste des tableaux _____	150
Chapitre IV : Elaboration et caractérisations de couches minces de pérovskite CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> _____	152
1. La pérovskite CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> : Un matériau de premier choix pour des applications photovoltaïques _____	154
1.1. Synthèse à grande échelle de films minces de pérovskite _____	156
1.2. Synthèse de films minces de pérovskite CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> _____	159
1.2.1. Étape 1 : Electrodépôt de PbO <sub>2</sub> _____	159
1.2.2. Étape 2 : Conversion de PbO <sub>2</sub> en PbI <sub>2</sub> _____	162
1.2.3. Étape 3 : Conversion de PbI <sub>2</sub> en CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> _____	164

2. Etudes d'optimisation _____	164
2.1. Sélection du temps d'électrodépôt de PbO <sub>2</sub> _____	164
2.2. Sélection de la solution électrolytique _____	165
2.3. Influence de temps de trempage dans HI et MAI sur les propriétés de CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ____	168
2.3.1. Analyses structurales : DRX _____	168
2.3.2. Analyses morphologiques _____	170
2.3.3. Analyse quantitative : EDS _____	172
2.3.4. Analyse optique : Spectrophotométrie UV-Visible_____	174
2.3.5. Analyse électrochimique : Tracés Mott-Schottky (MS) _____	175
3. Conclusion _____	181
Références _____	183
Liste des figures _____	186
Liste des tableaux _____	188
Chapitre V : Elaborations et caractérisations des Jonctions _____	189
1. Introduction _____	191
2. Partie expérimentale _____	193
3. Elaboration et caractérisation des jonctions _____	194
3.1. Structure du dispositif _____	194
3.2. Elaboration et caractérisation des dispositifs photovoltaïques : Verre/ITO/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /a- CN <sub>x</sub> _____	195
3.2.1. Elaborations des dispositifs _____	195
3.2.2. Caractérisations des dispositifs photovoltaïques _____	198
3.2.3. Efficacité quantique externe : EQE _____	199



3.2.4. J-V caractéristiques des dispositifs $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$	201
3.2.5. Études de stabilité	203
3.2.6. Discussion sur les résultats expérimentales	206
4. Modélisation numérique et simulation de dispositifs	210
4.1. Structure des dispositifs	210
4.2. Méthodologie et conditions de simulation	211
4.3. Résultats numériques	212
5. Conclusion	215
Références	217
Liste des figures	219
Liste des tableaux	221
Conclusion générale	222
Futurs travaux	224
Annexe	226

# Introduction Générale

Devant la constante augmentation de la demande en énergie, il est évident que de nouvelles sources seront nécessaires à l'avenir pour continuer à satisfaire les besoins énergétiques mondiaux. En outre, il devient de plus en plus clair que les gaz à effet de serre d'origine anthropique ont un impact dévastateur sur notre climat, ce qui fait du développement de sources d'énergie durables un objectif mondial majeur. Il a été suggéré que d'ici à 2050, la demande mondiale d'énergie pourrait atteindre 60 térawatts, soit l'équivalent de 900 millions de barils de pétrole par jour. Le besoin anticipé de cette énorme quantité d'énergie a été appelé « le défi Térawatt » [1]. Ce type de demande ne sera sans doute satisfait que par une combinaison de sources d'énergie traditionnelles telles que le pétrole, l'hydroélectricité, le charbon, le gaz et la fission, auxquelles viendront s'ajouter les énergies renouvelables telles que les énergies éolienne, solaire et géothermique qui jouent déjà un rôle de plus en plus important. Enfin, l'économie déterminera dans une large mesure les sources d'énergie les plus probables qui seront utilisées à l'avenir, et par conséquent, le développement de sources d'énergie renouvelables à l'aide de méthodes à faible coût et à haut débit représente une voie prometteuse vers cet objectif.

Dans ce contexte, l'énergie photovoltaïque apparaît comme une alternative intéressante. Aujourd'hui, 99% des cellules photovoltaïques sont à base de silicium. En parallèle, de nouvelles générations de cellules solaires ont été développées, notamment les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSCs), les cellules solaires à points quantiques (QDSCs), ou encore les cellules solaires à pérovskites [2], avec notamment pour objectif de résoudre en particulier le problème des coûts de production. Parmi ces initiatives, une classe relativement jeune de matériaux organiques-inorganiques, à savoir les pérovskites hybrides organiques-inorganiques, a récemment obtenu un succès remarquable dans les dispositifs photovoltaïques. En particulier, les rendements des cellules solaires utilisant des pérovskites hybrides au plomb, par exemple l'iodure de plomb méthyl ammonium ( $\text{MAPbI}_3$ ), sont passés de moins de 4 % en 2009 à plus de 25,5 % au début de 2022 [3].

La grande majorité des dispositifs photovoltaïques utilisent un matériau accepteur en combinaison avec un matériau donneur. Cependant, dans les cellules photovoltaïques, il est intéressant d'utiliser des matériaux qui possèdent des caractéristiques spécifiques, premièrement un semi-conducteur avec un gap favorable, et un coefficient d'absorption élevé

qui peut être optimisé pour correspondre au spectre solaire. Plusieurs matériaux sont utilisés pour la fabrication des cellules photovoltaïques, soit le silicium qui est un matériau souhaité, les polymères conjugués, et récemment les matériaux hybrides (organique-inorganique) comme les pérovskites. Par conséquent, de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement, comme par exemple des matériaux carbonés, pourraient agir comme des matériaux accepteurs/donneurs d'électrons efficaces dans ces différentes générations nouvelles de cellules solaires. Parmi les matériaux carbonés envisageables pour ce rôle, on peut citer les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène et les fullerènes. L'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone ont déjà été mis en œuvre dans des cellules solaires organiques et les cellules solaires sensibilisées par des colorants pour agir comme des couches intermédiaires et des contre-électrodes électro catalytiques [4], [5]. Des travaux ont également été menés sur différents mélanges de nanotubes de carbone, d'oxyde de graphène et de fullerènes pour essayer de réaliser des cellules solaires tout-carbone, ils ont réalisé des cellules solaires  $C_{60}$ /SWCNTs/oxyde de graphe réduite comme couche active et une couche supplémentaire de blocage en  $C_{60}$  évaporé donnent un rendement de conversion de puissance de 0,21%, qui peut être considérablement augmenté à 0,85% en remplaçant le  $C_{60}$  par le  $C_{70}$  [6].

En parallèle de ces études, il faut noter l'apparition de matériaux en couches minces appelés nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) qui pourraient bien être des matériaux potentiellement prometteurs pour des applications dans le domaine du photovoltaïque. Il a en effet été démontré qu'ils présentent des propriétés de semi-conducteurs qui pourraient être très intéressantes pour une utilisation dans un dispositif photovoltaïque [7]. Cependant, à la date à laquelle les travaux de thèse exposés ci-après ont été initiés, c'est-à-dire octobre 2019, il n'existait à peu près aucune étude décrivant le développement de dispositifs photovoltaïques basés sur ces matériaux. Toutefois, à notre connaissance, l'effet photovoltaïque avait été observé à deux reprises en présence d'un matériau a-CN<sub>x</sub> fortement hybridé sp<sup>2</sup> déposé sous vide [7], [8]. Cependant, le photocourant produit était très faible puisqu'il ne dépassait pas 0,01% [9], peut-être en raison d'une densité de défauts élevée présente dans ce matériau en raison de sa nature amorphe [10]. Cependant, Byers *et al.* [11] ont montré, pour la première fois, qu'une couche mince d'a-CN<sub>x</sub> déposée sous vide peut servir d'accepteur d'électrons efficace dans des cellules solaires à base de polymères organiques conjugués. Cela a également été confirmé par des mesures électrochimiques et photoélectrochimiques. Compte tenu de la structure à l'échelle nanométrique des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur des substrats polymères conjugués [12], il est probable qu'une couche d'a-CN<sub>x</sub> est capable de former une hétérojonction

avec d'autres matériaux. Ces résultats suggéraient fortement que les matériaux a-CN<sub>x</sub> pouvaient constituer une alternative pratique et intéressante aux matériaux accepteurs que sont les fullerènes, car ils ont le potentiel de surmonter certains des inconvénients associés à ces derniers.

Ainsi, cette thèse a pour premier objectif de développer notre connaissance et notre compréhension des propriétés opto-électroniques et photo-électrochimiques de films minces de nitrures de carbone amorphes, et de leur évolution en fonction des principaux paramètres de dépôt. Dans un second temps, nous avons sélectionné un matériau partenaire susceptible d'être associé avec une couche mince d'a-CN<sub>x</sub> en vue de la formation de jonctions p-n. Notre choix s'est porté sur le matériau hybride organique inorganique bien connu dans le domaine du photovoltaïque qu'est la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>. Nous avons alors choisi d'acquérir et de développer une méthode de synthèse de cette pérovskite qui est encore assez peu répandue dans la littérature, à savoir la méthode d'électrodépôt associée à deux étapes de conversion chimique par trempage. Enfin, dans la troisième et dernière partie de ce travail, nous avons finalement procédé à la combinaison de ces deux matériaux pour établir une nouvelle jonction de semi-conducteurs, et ainsi un nouveau type de cellules solaire déjà assez efficace, et à faible coût associant la pérovskite et une couche mince de nitrure de carbone amorphe.

Ce manuscrit s'articule ainsi en cinq chapitres.

**Dans le chapitre 1**, nous présentons un bref aperçu des concepts d'hybridations et des liaisons possibles qui peuvent se former entre l'azote et le carbone durant la phase de dépôt pour différentes techniques de dépôt, ainsi que les propriétés optoélectroniques et structurales des couches formées rapportées dans la littérature. Dans une dernière partie de ce chapitre, nous introduisons brièvement les principaux développements des cellules solaires à pérovskite.

**Le chapitre 2** est dédié aux différents modes opératoires utilisés dans ce travail de recherche. Ainsi, nous décrivons tout d'abord la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive (DC) et le mode opératoire associé qui ont été utilisés pour le dépôt de couches minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>). Nous faisons ensuite de même avec les couches minces de pérovskite synthétisées en utilisant la méthode d'électrodépôt combinée avec deux étapes de conversion chimique. Nous présentons ensuite les modes opératoires associés à chacune des nombreuses techniques de caractérisation optoélectroniques, photovoltaïques, structurales, chimiques et électrochimiques utilisées pour caractériser les films minces obtenus et les jonctions résultant de leur association.

**Le chapitre 3** présente l'étude de l'évolution des propriétés optoélectroniques et structurales de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> en fonction des conditions de dépôt. Nous y présentons les résultats des caractérisations chimiques, structurales et opto-électroniques de ces matériaux en fonction des paramètres de dépôt important que soient la puissance de dépôt et la pression totale.

**Le chapitre 4** porte quant à lui sur l'optimisation des propriétés opto-électroniques de la pérovskite, décisives pour toutes les applications dans le domaine du photovoltaïque, grâce à la mise au point du procédé de synthèse et de caractérisations approfondies des couches minces de pérovskite obtenues.

**Le chapitre 5** présente le développement, la caractérisation et une première phase d'optimisation d'un nouveau type de dispositif photovoltaïque associant nitrure de carbone amorphe et pérovskite. Il introduit des caractérisations expérimentales de ces nouvelles cellules solaires qui sont confirmées à l'aide d'une démarche théorique de modélisation et de prévision de leurs performances.

**Une conclusion générale** qui résumera les principales avancées de cette thèse et qui en annoncera les perspectives les plus prometteuses dans le contexte du développement de nouvelles technologies pour le photovoltaïque viendra clore ce manuscrit.

## Références

- [1] R. E. Smalley, “Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge,” *MRS Bull.*, vol.30, no.6, pp.412–417, Jun.2005.
- [2] “Best Research-Cell Efficiency Chart.” Accessed: Apr. 02, 2022. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/best-research-cell-efficiencies-rev220126.png>
- [3] G.-H. Kim and D. S. Kim, “Development of perovskite solar cells with >25% conversion efficiency,” *Joule*, vol.5, no.5, pp.1033–1035, May 2021.
- [4] S. Logothetidis, H. Lefakis, and M. Gioti, “Carbon nitride thin films prepared by reactive r.f. Magnetron sputtering,” *Carbon*, vol.36, no.5–6, pp.757–760, 1998.
- [5] M. He, J. Jung, F. Qiu, and Z. Lin, “Graphene-based transparent flexible electrodes for polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol.22, no.46, p.24254, 2012.
- [6] V. C. Tung, J.-H. Huang, J. Kim, A. J. Smith, C.-W. Chu, and J. Huang, “Towards solution processed all-carbon solar cells: a perspective,” *Energy Environ. Sci.*, vol.5, no.7, p.7810, 2012.
- [7] J. C. Byers, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Pailleret, and O. A. Semenikhin, “Photocurrent Generation in Carbon Nitride and Carbon Nitride/Conjugated Polymer Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.4, no.9, pp.4579–4587, Sep. 2012.
- [8] T. Soga and N. Kishi, “Improved photovoltaic properties of amorphous carbon/fullerene junction by nitrogen doping,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol.30, no.7, pp.6628–6632, Apr.2019.
- [9] Department of Electrical and Mechanical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan and T. Soga, “Effect of Sublimation Temperature on the Photovoltaic Properties of Amorphous Carbon Thin Films from Fullerene,” *J. Solar Eneq. Res. Updat.*, vol.5, no.1, pp.8–13, Oct.2018.
- [10] F. Alibert, M. Lejeune, O. Durand Drouhin, K. Zellama, and M. Benlahsen, “Influence of disorder on localization and density of states in amorphous carbon nitride thin films systems rich in  $\pi$ -bonded carbon atoms,” *Journal of Applied Physics*, vol.108, no.5, p.053504, Sep.2010.
- [11] J. Byers, “Carbon Nitride and Conjugated Polymer Composite Materials,” p. 208.
- [12] J. C. Byers, P. Tamiasso-Martinhon, C. Deslouis, A. Pailleret, and O. A. Semenikhin, “Atomic Force Microscopy Studies of Carbon Nitride (CN<sub>x</sub>) Films Deposited on a Conducting Polymer Substrate,” *J. Phys. Chem. C*, vol.114, no. 43, pp.18474–18480, Nov.2010.



---

# Chapitre I : Etat de l'art

---

## Sommaire

1.	Introduction générale sur les matériaux carbonés	8
1.1.	Le concept d'hybridation	8
1.1.1.	Hybridation $sp^3$	9
1.1.2.	Hybridation $sp^2$	10
1.1.3.	Hybridation $sp$	11
1.1.4.	Résumé sur l'hybridation du carbone	12
1.2.	Couches minces de carbone amorphe (a-C)	12
2.	Matériaux carbonés dopés	14
2.1.	Les différents types de nitrures de carbone amorphes	17
2.2.	Structure des nitrures de carbone amorphes	19
3.	Techniques des dépôts et propriétés optoélectroniques des nitrures de carbone amorphes (a-CN <sub>x</sub> )	21
3.1.	Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)	22
3.2.	Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD)	23
3.2.1.	Dépôt par Laser Pulsé (PLD)	23
3.2.2.	Technique de pulvérisation cathodique	27
3.2.2.1.	Pulvérisation cathodique à magnétron réactif RF (RFMS)	28
3.2.2.2.	Pulvérisation cathodique à magnétron réactif DC (DCMS)	33
3.2.2.3.	Pulvérisation cathodique hybride RF et DC (HDTMS)	40
3.2.2.4.	Comparaison entre les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique	



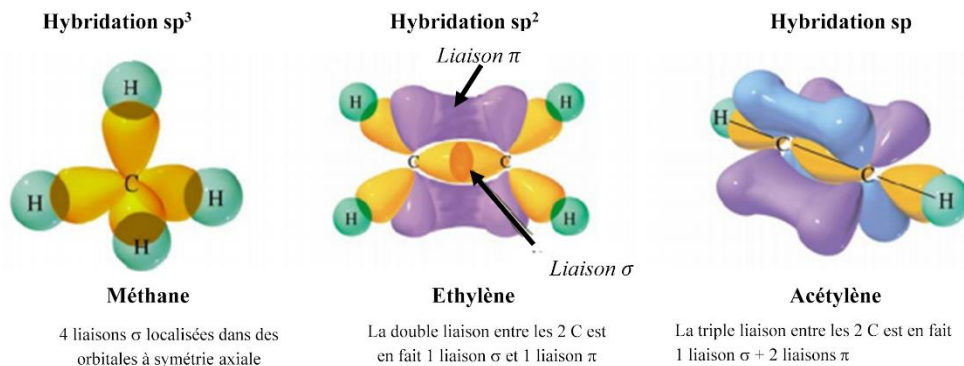
4.	Défis futurs et opportunités des matériaux a-CNx _____	42
4.1.	Les trois générations de cellules photovoltaïques _____	43
4.2.	Les matériaux a-CNx et le photovoltaïque : Vers l'intégration des a-CNx dans les PSCs	44
5.	Conclusion _____	46
	Références _____	49
	Liste des figures _____	57
	Liste des tableaux _____	58

# 1. Introduction générale sur les matériaux carbonés

## 1.1. Le concept d'hybridation

Les nitrures de carbone amorphes constituent le centre d'intérêt principal de ce travail de thèse. Leurs propriétés opto-électroniques résultent évidemment de la distribution des différents types d'hybridation entre le carbone et l'azote existant dans ces matériaux. Le concept d'hybridation fournit un moyen intuitif de visualiser la densité de charge électronique de valence et de prédire la géométrie d'une molécule. Une image approximative de la densité de charge peut être construite en utilisant des orbitaux hybrides pour décrire les liaisons chimiques.

Le carbone est l'élément le plus léger de la colonne IV du tableau périodique. La variété de ses formes cristallines le distingue fortement des autres éléments de cette colonne. Ceci est lié directement à la configuration électronique du carbone. En fait, l'atome de carbone possède six électrons et sa configuration électronique à l'état libre est :  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Cela implique que la couche la plus externe entourant le noyau possède quatre électrons répartis sur les orbitales 2s et 2p.



**Figure 1** : Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone [1].

Pour former une liaison chimique, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) du carbone se répartissent sur des orbitales atomiques hybrides, appelées «  $sp$  » car combinant les orbitales atomiques 2s et 2p. La réorganisation des orbitales est l'hybridation. Cet atome tétravalent peut alors adopter 3 configurations différentes. Ainsi, dans le cas de l'hybridation du carbone avec l'azote, il existe trois types d'hybridation de base à considérer :  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , et chacun correspond à une géométrie de liaison particulière [1]. La **Figure 1** présente les différentes hybridations possibles des orbitales de l'atome de carbone.

### 1.1.1. Hybridation $sp^3$

La configuration  $sp^3$ , où l'atome central est dit « tétravalent », correspond à une situation où les 4 électrons de valence du carbone établissent une liaison  $\sigma$  forte avec un atome voisin.

**Tableau 1** : Exemples d'hybridations du carbone.

Hybridation	Géométrie des liaisons	Schéma
$sp^3$	Tétraédrique	
$sp^2$	Plan Trigonal	
$sp$	Linéaire	$C \equiv C$
$sp^2$	Plan Trigonal	

Comme le montre le **Tableau 1**, l'atome de carbone est lié à quatre atomes qui sont positionnés sur les sommets d'un tétraèdre. Sa configuration électronique est donnée par  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Un modèle très simple basé sur une combinaison appropriée (hybridation) des orbitales 2s et 2p du carbone peut expliquer l'arrangement des liaisons tétraédriques en formant des combinaisons linéaires des orbitales atomiques 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ . Une liaison C-H par exemple est décrite par le chevauchement d'une orbitale 1s de l'atome d'hydrogène avec l'une des orbitales hybrides  $sp^3$  appartenant au carbone, ainsi capable de former quatre liaisons C-H. Toutes les liaisons sont axialement symétriques autour de l'axe des liaisons et sont sous forme de liaisons  $\sigma$ . Ensemble, ces orbitales de liaison décrivent correctement la symétrie tétraédrique du méthane.

Il faut savoir que l'on trouve également du carbone hybridé  $sp^3$  dans un matériau bien connu, le diamant, de réseau cristallin cubique à faces centrées et qui comporte uniquement des atomes de carbone hybridés  $sp^3$  (**Figure 2**). La dureté et la résistance mécanique du diamant sont

le résultat remarquable des liaisons fortes  $\sigma$ . Le diamant est également un très bon conducteur thermique et un très mauvais conducteur électronique à cause de la mobilité inexistante des électrons localisés dans les liaisons C-C. En fait, il est intéressant de noter que le diamant peut être considéré comme un semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV).

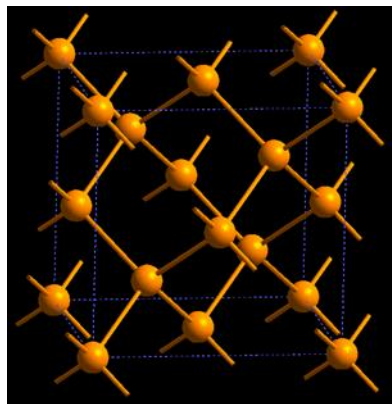
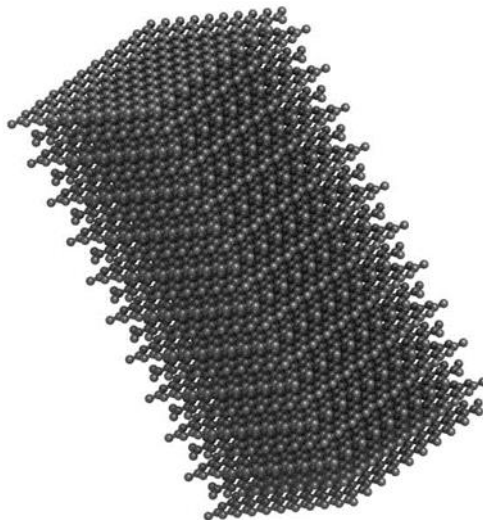


Figure 2 : Structure du diamant.

### 1.1.2. Hybridation $sp^2$

La configuration  $sp^2$  où l'atome est « trivalent » correspond à la situation où trois électrons de valence occupent les orbitales  $sp^2$  de symétrie trigonale alors que le dernier électron de valence reste dans une orbitale p voisine.

Cet arrangement de liaison peut être décrit en utilisant des orbitales hybrides  $sp^2$ . En supposant que le plan de la molécule est dans le plan xy, les orbitales 2s,  $2p_x$  et  $2p_y$  peuvent se combiner pour former trois orbitales  $sp^2$  équivalentes. Les trois orbitales hybrides sont orthogonales, se trouvent dans le plan xy et sont orientés à  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres. La quatrième orbitale est représentée par l'orbitale  $2p_z$  restante. Dans la molécule d'éthylène par exemple, une liaison C-H est décrite par le chevauchement d'une orbitale du carbone  $sp^2$  avec une orbitale 1s de l'atome d'hydrogène. Chaque carbone a deux liaisons C-H, et donc deux des orbitales  $sp^2$  sont impliquées. L'orbitale  $sp^2$  restante chevauche l'orbitale  $sp^2$  correspondante sur le carbone voisin. Les trois liaisons décrites de type  $\sigma$  et la quatrième liaison restante décrite par le chevauchement des orbitales  $2p_z$  sont observées autour de chacun des deux atomes de carbone adjacents. Étant donné que les orbitales  $2p_z$  sont dirigées hors du plan moléculaire, le chevauchement est latéral, et ce type de liaison est alors appelé une liaison  $\pi$  (pi).



**Figure 3** : Structure du graphite.

Une autre forme cristalline du carbone solide est constituée exclusivement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Il s'agit du graphite qui, contrairement au diamant, est un matériau présentant une très bonne conductivité électronique. Sa structure hexagonale conduit à une organisation constituée d'un empilement de feuillets dits de graphène (**Figure 3**). Comme mentionné ci-dessus, les atomes de carbone dans les feuillets sont fortement liés par des liaisons covalentes de type  $\sigma$ , et aussi donc par des liaisons  $\pi$  réputées moins fortes, alors que les liaisons entre les feuillets sont assez faibles, de type Vand der waals, ce qui explique la possibilité de clivage et la faible dureté du graphite.

### 1.1.3. Hybridation $sp$

La configuration  $sp^1$  où l'atome est « divalent » correspond à la situation où seulement deux électrons de valence du carbone participent à des liaisons fortes  $\sigma$ .

L'entité  $C\equiv C$  (voir **Figure 1** et **Tableau 1**) comprend deux carbones hybridés  $sp$ . En orientant l'axe de la molécule le long de la direction  $z$ , l'orbitale  $2s$  peut se combiner à l'orbitale

$2p_z$  pour former deux orbitales  $sp$ . Ces deux orbitales  $sp$  sont équivalentes, orthogonales et dirigées à  $180^\circ$  l'une de l'autre. Les deux autres orbitales sont les  $2p_x$  et  $2p_y$  non combinées. Ainsi, dans la molécule d'acétylène, chaque atome de carbone forme deux liaisons  $\sigma$  : l'une est décrite par le chevauchement d'une orbitale  $sp$  avec l'orbitale  $1s$  d'un atome d'hydrogène, et l'autre par le chevauchement des orbitales  $sp$  sur chaque site de carbone. Les liaisons  $\sigma$  représentent deux des

quatre liaisons impliquant un atome de carbone. Les deux autres liaisons sont des liaisons  $\pi$ . L'une est formée du chevauchement des deux orbitales  $2p_x$  sur les sites de carbone adjacents, et l'autre du chevauchement des deux orbitales  $2p_y$ .

Ce type de carbone hybridé  $sp^1$  se retrouve notamment dans l'acétylène. Ces propriétés chimiques s'expliquent en général par la présence d'une triple liaison entre deux atomes de carbone qui provient de la superposition d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$  (voir **Figure 1**).

#### 1.1.4. Résumé sur l'hybridation du Carbone

En résumé, le carbone forme quatre liaisons et sa configuration de liaison est décrite par l'une ou l'autre des hybridations  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Chaque hybridation correspond à une densité d'électrons et une géométrie de liaison particulière. Les atomes de carbone avec hybridation  $sp^3$  ont une géométrie de liaison tétraédrique, et les quatre liaisons sont des liaisons  $\sigma$ . Les atomes de carbone liés dans un arrangement plan trigonal correspondent à une hybridation  $sp^2$ . Chaque carbone participe à trois liaisons  $\sigma$  et une liaison  $\pi$ . Enfin, l'agencement de liaison linéaire des atomes de carbones dans l'acétylène (**Figure 1** et **Tableau 1**) est caractéristique de l'hybridation  $sp$ . Chaque atome de carbone forme deux liaisons  $\sigma$  et deux liaisons  $\pi$  dans l'acétylène.

### 1.2. Couches minces de carbone amorphe (a-C)

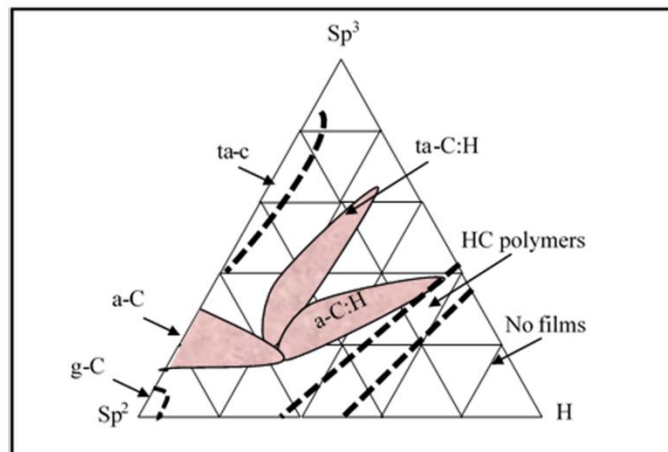
Le diamant et le graphite brièvement introduits précédemment dans ce chapitre sont les deux allotropes du carbone les plus courants et ont des propriétés chimiques et physiques distinctes. Le diamant est un composé isotrope ayant des liaisons covalentes  $sp^3$  dans un réseau tétraédrique [2]. En revanche, le graphite est un composé anisotrope composé de multicouches de graphène où l'hybridation du carbone est de type  $sp^2$  [3]. Le graphite est opaque, mince et présente de faibles interactions entre les couches de graphène qui le composent. C'est aussi un bon conducteur et sa nature opaque est la preuve visuelle qu'il absorbe la lumière visible [4]. Au contraire, le diamant est très dur, transparent, isolant et réfléchit la lumière visible [5].

Les carbones amorphes (a-C) constituent une classe de composés ayant des propriétés intermédiaires se situant entre celles du diamant et celles du graphite. La structure chimique des carbones amorphes est définie par une proportion de liaisons  $sp^3$ , comme celles que l'on trouve dans le diamant, et de liaisons  $sp^2$  comme celles que l'on trouve dans le graphite [6]. En général,

les propriétés des films d'a-C sont caractérisées par des états  $\pi$  dominants des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  puisque les états  $\sigma$  des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  sont plus éloignés du niveau de Fermi. Ceci indique que ce sont les clusters  $Csp^2$  qui contrôlent les propriétés optoélectroniques de ces films [5].

La grande importance des films à base de carbone provient de leur grande polyvalence. Ils sont en effet composés d'un mélange d'atomes de carbone hybridés  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , avec la possibilité de présence d'hydrogène et d'azote. Le diagramme de phase ternaire illustré dans la **Figure 4** décrit la composition des films minces de carbone hydrogénés et non hydrogénés.

Les films de carbone peuvent être classés en fonction du rapport d'hybridation des liaisons  $sp^2$  (de type graphite) et  $sp^3$  (de type diamant) (rapport  $sp^2/sp^3$ ) dans la microstructure. Il existe de nombreuses formes de carbones liés  $sp^2$  avec divers degrés d'ordre graphitique, allant du tetrahedral-amorphous Carbon (ta-C) (prépondérance  $sp^3$  majoritaire) au carbone vitreux (g-C). Comme leur nom l'indique, le carbone graphitique (g-C) est riche en hybridation  $sp^2$ , tandis que les films minces de carbone amorphe (par exemple a-C) et de leurs homologues hydrogénés (par exemple a-C:H) sont également riches en carbone  $sp^2$  avec une faible teneur en carbone  $sp^3$ . D'autre part, les carbones amorphes à haute teneur en  $sp^3$  (80-90%) sont appelés carbones amorphes tétraédriques (ta-C), ou ta-C:H pour leurs homologues hydrogénés.



**Figure 4** : Diagramme de phase ternaire pour les carbones amorphes hydrogénés et non hydrogénés [28].

En fait, les principaux paramètres-clés d'intérêt dans la microstructure de tels matériaux sont :

- (1) le contenu  $sp^3$  ;

- (2) le regroupement des phases  $sp^2$  ;
- (3) l'orientation de la phase  $sp^2$  ;
- (4) la nanostructure transversale ;
- (5) la teneur en hydrogène.

Le contenu  $sp^3$  contrôle principalement les propriétés élastiques des matériaux, cependant, le clustering  $sp^2$ , l'orientation  $sp^2$  ou la nanostructure transversale sont responsables de leurs propriétés optoélectroniques et mécaniques [6]. En fait, le clustering de la phase  $sp^2$  devrait être ajouté comme quatrième dimension dans le diagramme de phase ternaire de la **Figure 4**.

## 2. Matériaux carbonés dopés

Les recherches incessantes pour synthétiser des films de carbone amorphe avec des propriétés physiques et chimiques toujours améliorées ont conduit les chercheurs à envisager le dopage de ces films par des éléments variés. Il est en effet possible de contrôler les propriétés optoélectroniques des films de carbone en les dopants avec différents hétéroatomes, tels que le bore, l'azote, le phosphore ou le soufre. Le diamant dopé au bore en couche mince (BDD) a des applications importantes en électrochimie [7]. L'ajout de bore entraîne quant à lui un dopage de type p en raison des électrons de valence qui sont moins présents dans le bore que dans le carbone. Ce type de matériau (BDD) a été largement caractérisé et étudié pour des applications en électronique ou en électrochimie. D'autre part, les matériaux carbonés de type n ont reçu beaucoup d'attention du monde de la recherche pour leurs applications en électronique [8]. Par exemple, le carbone dopé à l'azote conduit à une famille de matériaux appelés nitrures de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>), et selon la littérature l'incorporation d'azote dans l'a-CN<sub>x</sub> modifie considérablement le film, changeant la nature de ses états  $\pi$  et  $\pi^*$  (état excité) [9].

Plus précisément, l'incorporation d'azote dans les films d'a-C modifie fortement les propriétés optoélectroniques de ces matériaux en les convertissant d'un semi-métal hautement conducteur en un matériau semi-conducteur [10]. L'un des principaux impacts de l'incorporation d'azote est d'introduire des fractions de liaison  $sp^2$  dans le matériau [11], [12]. Cela affecte en fait grandement les structures de liaison et donc les propriétés optoélectroniques, telles que la



conductivité électronique de l'a-CN<sub>x</sub> [13]. En effet, début 2003, Cameron *et al.* [14] n'ont pas pu trouver d'effet clair de l'incorporation d'azote dans les films de carbone amorphe. Cependant, ils ont pu tirer quelques conclusions de base. En particulier, l'augmentation de la teneur en azote à des niveaux relativement faibles peut augmenter la fraction sp<sup>2</sup> dans les films, ce qui augmentera par conséquent la conductivité et réduira la bande interdite optique du film en agissant comme un donneur produisant une conductivité de type n. Elle peut aussi provoquer une réduction de la conductivité en produisant des centres de piégeage d'électrons. De plus, Derradji *et al.* [15] ont confirmé qu'à faible teneur en azote, la résistivité de l'a-CN<sub>x</sub> diminue faiblement ce qui indique la présence d'une forte teneur en graphite. En revanche, à forte teneur en azote, une forte augmentation de la résistivité a pu être observée ce qui implique une forte modification de la microstructure du film. Ce comportement suggère que la teneur élevée en azote dans de tels films induit la formation de structures de type pyridine et de liaisons nitriles, ce qui provoque l'interruption de l'interconnexion des domaines graphitiques au sein des films et réduit le chemin de conduction des porteurs. D'autres auteurs [16] ont découvert que l'augmentation de la teneur en azote dans ces films peut induire des modifications structurelles et optiques, ce qui en fait des matériaux semi-conducteurs applicables à diverses applications.

Au départ, l'étude des films de nitrure de carbone amorphe n'avait guère retenu l'attention. Ainsi, en 1993, pas plus de 25 études ont été menées dans ce domaine. Cependant, au cours de la dernière décennie, l'intérêt pour les nitrures de carbone amorphe s'est rapidement développé, au point qu'à l'heure actuelle, plus de 10 000 publications ont été produites sur ces matériaux. Le catalyseur de cette croissance rapide a été le travail théorique publié en 1989 par Liu et Cohen [17], dont les calculs ont prédit que le composé cristallin hypothétique β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> serait métastable et qu'il aurait un module très comparable à celui du diamant. En conséquence, les recherches sur la synthèse de nitrure de carbone se sont intensifiées. Jusqu'en 1997, des films de nitrure de carbone cristallins identifiés par diffraction des rayons X (DRX) n'avaient pas été synthétisés [18] mais l'étude par microscopie électronique à transmission des films de nitrure de carbone préparés par Niu *et al.* [19] devait montrer que les modèles d'anneaux de diffraction correspondaient à β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ils ont postulé que des microcristallites de β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étaient incluses dans la matrice de carbone amorphe.

La recherche de matériaux non métallisés et sensibles à la lumière visible pour des applications en photocatalyse et dans le photovoltaïque a suscité l'intérêt des chercheurs dans les secteurs universitaire et industriel au cours des dernières décennies. En particulier, le nitrure de carbone graphitique (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) a été largement étudié dans le cadre de différentes réactions induites par la lumière. Cependant, le taux de recombinaison élevé, la faible conductivité électrique et l'absence de photoréponse dans la majeure partie de la gamme visible ont suscité la recherche d'alternatives comme les C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. À cet égard, cette famille de matériaux de nitrure de carbone (C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) a été anticipée il y a plusieurs décennies [20]. Cependant, l'attention des chercheurs sur ces matériaux vient d'être éveillée ces dernières années en raison du succès récent dans les synthèses de certains de ces matériaux (c'est-à-dire C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>N, C<sub>3</sub>N), ainsi que des fortes connaissances théoriques, des simulations pointant vers les excellentes propriétés physico-chimiques (structure cristalline, morphologie chimique, configuration électronique et nature semi-conductrice, indice de réfraction et dureté élevés, entre autres) et les applications optoélectroniques de ces matériaux. Les performances du nitrure de carbone (au-delà du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sont peu évaluées dans des applications réelles, notamment les technologies de conversion d'énergie, de stockage et d'adsorption des lumières, et des travaux supplémentaires doivent être menés, notamment expérimentalement, afin de confirmer les attentes élevées suscitées par les simulations et les calculs théoriques.

Ferrari *et al.* [21] ont été les premiers à classer les nitrures de carbone amorphe en quatre classes en fonction des types de liaison présents dans les carbones amorphes. Ainsi, les films de nitrure de carbone amorphe peuvent être dérivés de sp<sup>2</sup> a-C, carbone amorphe tétraédrique (ta-C), a-C:H ou ta-C:H. Ainsi, les variations des propriétés des films de nitrure de carbone qui sont observées lorsque la teneur en N augmente doivent être comparées à celles des films non azotés. En d'autres termes, la variation des propriétés mécaniques et électroniques lorsque N est ajouté à un film riche en carbone sp<sup>2</sup>, diffère de celle observée lorsque N est ajouté à un film riche en carbone sp<sup>3</sup> élevé, et cela est vrai que l'hydrogène soit présent ou non dans le matériau de départ.

Les matériaux à base de carbone, y compris les films de nitrure de carbone amorphe, ont été préparés par de nombreuses techniques de dépôt [22], [23], [24]. Ces techniques peuvent généralement être basées sur des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le but de telles techniques est de créer des espèces énergétiques à base de carbone et d'azote qui vont se combiner pour produire des films a-CN<sub>x</sub>.

Le dépôt de ces films en utilisant ces techniques est contrôlé par divers paramètres tels que la teneur en azote, la puissance de dépôt, la température et la pression totale du vide dans la chambre de dépôt. Ainsi, la structure des films minces de nitrure de carbone et leurs propriétés optoélectroniques dépendent fortement de la technique de dépôt appliquée ainsi que des paramètres de dépôt appliqués [19], [29].

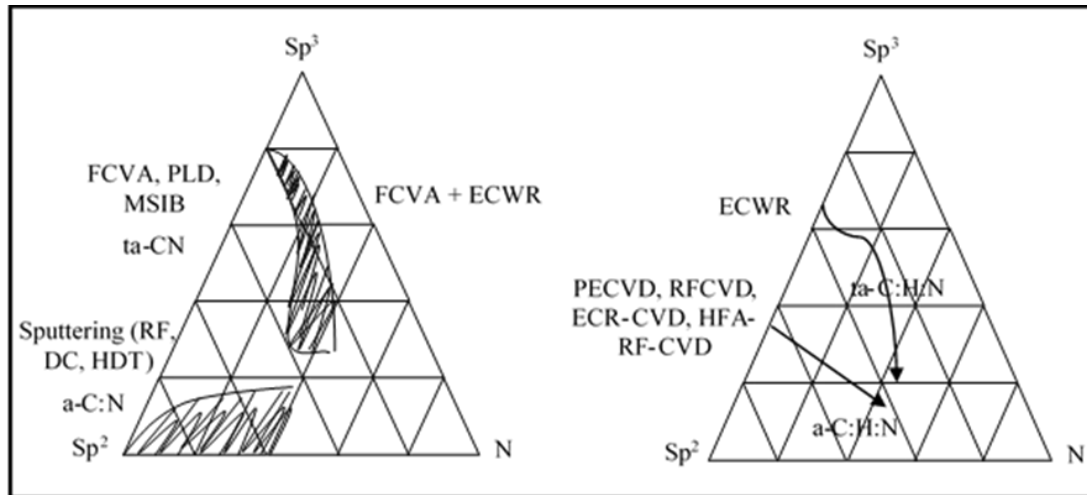
En effet, de nombreux aspects concernant les procédés de dépôt et leur impact sur les propriétés des films minces ne sont pas bien compris. Ceci est dû au grand nombre de paramètres opératoires contrôlant le procédé de dépôt. Il a été démontré que la puissance de dépôt et la teneur en azote dans le plasma gazeux modifient la structure locale ainsi que la quantité d'azote incorporée dans les films a-CN<sub>x</sub>, qui à leur tour affectent directement les propriétés électroniques [11], [12]. De plus, d'autres auteurs ont également constaté que la puissance du magnétron, la pression et la composition du plasma utilisé sont également bien connues pour avoir un effet considérable sur les propriétés des films obtenus [26], [27]. A notre connaissance, les études portant principalement sur les propriétés optoélectroniques des nitrures de carbone amorphes produits par des techniques CVD sont très rares, alors que la plupart des travaux ciblant ces propriétés sont réalisés sur des films synthétisés à l'aide de techniques PVD. La suite de ce chapitre a pour objectif de résumer les travaux antérieurs concernant l'évolution des propriétés des nitrures de carbone amorphes non hydrogénés. Nous définirons ainsi les raisons qui nous ont amené à envisager l'exploitation des nitrures de carbone amorphes dans le développement de cellules photovoltaïques de nouvelle génération, en visant des performances améliorées grâce aux propriétés remarquables, structurelles, électroniques et optiques de cette nouvelle famille de matériaux.

## 2.1. Les différents types de nitrures de carbone amorphes

Dans le cas des nitrures de carbone amorphes, la microstructure du film dépend fortement de la teneur en azote atomique présente dans le film.

Ferrari et Robertson [28] ont conçu deux diagrammes de phase ternaires pour les nitrures de carbone amorphes hydrogénés et non hydrogénés. Les diagrammes montrés dans la **Figure 5** résument les compositions des quatre types de nitrures de carbone amorphes.

Ces diagrammes font apparaître les différentes formes listées et définies ci-dessous :



**Figure 5** : Diagrammes de phase ternaires des films de nitrure de carbone amorphe hydrogéné(s) (à droite) et non hydrogéné(s) (à gauche) [28].

- i. a-CN<sub>x</sub> : Films de nitrure de carbone amorphe avec une fraction élevée d'atomes hybridés  $sp^2$  qui sont produits le plus souvent par des techniques de pulvérisation (courant continu (DC), radiofréquence (RF), technique de dépôt hybride) [7], [19], [33], [34], dépôt par laser pulsé (PLD) ou dépôt par laser à basse énergie [24], [31], [32]. Dans ce cas, l'incorporation d'azote conduit à la réticulation des plans graphitiques dans le film, ce qui augmente sa teneur en  $sp^2$ . Les recherches se sont concentrées majoritairement jusqu'à présent sur les propriétés mécaniques et électrochimiques exceptionnelles de ce type de films [37], [38]. De plus, quelques études éparses laissent penser qu'ils pourraient être des candidats très prometteurs pour des applications potentielles dans les dispositifs photovoltaïques en raison de leurs propriétés semi-conductrices de type n [7], [19], de leur coefficient d'absorption souvent élevé dans le visible [39], [40], et de leurs propriétés optiques et électroniques ajustables [37].
- ii. ta-C:N : films de nitrure de carbone amorphe tétraédrique qui comprennent des films déposés par faisceau d'ions sélectionnés en masse (MSIBD)[38], dépôt par laser pulsé (PLD) [39], ou arc cathodique sous vide filtré (FCVA) soit sous atmosphère N<sub>2</sub>, soit par faisceaux d'azote assistés. Ce type de films est similaire à ceux de a-C:N mais avec une fraction  $sp^3$  plus élevée. Bien que ta-C:N soit une classe intéressante de composés, les couches minces obtenues, souvent constituées à 80-85% de carbones  $sp^3$ , sont généralement trop isolantes et n'absorbent pas la lumière visible. Cependant, on peut

augmenter le rapport  $sp^2/sp^3$  dans ta-C:N ou l'abaisser en diminuant l'épaisseur de ces films [40].

- iii. a-C:H:N. Ces films sont généralement synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [41]. Les propriétés des films a-C:H:N sont similaires à celles des films a-C:H de départ. Contrairement aux couches a-C:N, la dureté des films a-C:H:N diminue avec le contenu en azote atomique, en raison de la formation de groupes déterminaison de chaînes, tels que les groupes  $NH_2$  et nitrile, qui réduisent également la conductivité électronique de ces films [29].
- iv. ta-C:H:N. Ces films sont préparés par une source de plasma à haute densité, comme la résonance d'onde cyclotron électronique (ECWR) [42], la résonance cyclotron électronique (ECR) [43], ou les sources hélicon [44]. En général, les couches minces ta-C:N:H contiennent davantage de groupements C-C  $sp^3$  que les couches a-C:H.

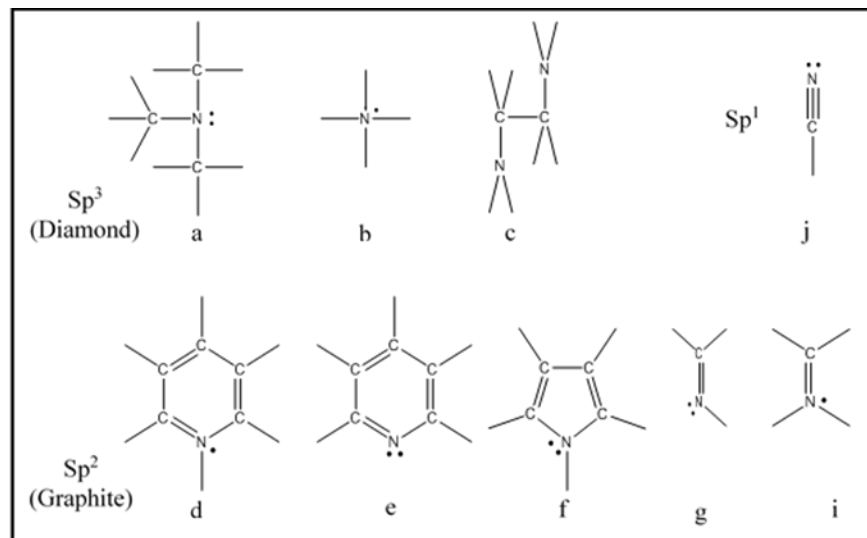
## 2.2. Structure des nitrures de carbone amorphes

Les structures de liaison typiques des nitrures de carbone amorphes comprennent huit états de liaison C-N (voir **Figure 6**). Le nitrure de carbone amorphe est basé sur des structures de liaison C-C et C-N où les atomes de carbone forment quatre liaisons avec les atomes qui les entourent. D'autre part, la configuration  $sp^1$  n'est pas fréquemment présente dans les structures de liaison C-C, alors que la configuration  $sp^2$  du carbone peut apparaître dans des structures de chaîne et des cycles aromatiques.

Il est important ici de résumer les différentes structures d'hybridation possibles entre le carbone et l'azote dans les nitrures de carbone (voir **Figure 6**). L'hybridation  $sp^3$  entre le carbone et l'azote des nitrures de carbone comprend trois structures de structure concurrentes (a, b et c) : (a) où l'atome d'azote forme trois liaisons  $\sigma$  et conserve ainsi un doublet libre, (b) où quatre électrons périphériques de l'atome d'azote sont impliqués dans des liaisons  $\sigma$  tandis que le cinquième reste célibataire et ainsi disponible pour le dopage, (c) La substitution d'un carbone  $sp^2$  entraîne la rupture de la liaison  $\pi$  et permet de former une liaison  $\sigma$  avec la couche adjacente.

Parmi les formes (d) et (e) résultant de la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote dans un cycle benzénique, des configurations de type pyridine, substituée au niveau de l'atome d'azote (voir forme (d)) ou non (voir forme (e)), sont obtenues. L'atome d'azote porte

alors un électron célibataire (voir forme (d)) ou un doublet libre (voir forme (e)). La molécule (f) est un pyrrole, où l'atome d'azote est lié à trois atomes de carbone voisins dans un cycle à cinq (five-fold ring). Les hybridations carbone-azote représentées dans les configurations (g) et (i) correspondent à des films agissant comme des semi-conducteurs. Dans la configuration (g), on observe deux électrons impliqués dans les liaisons  $\sigma$  et un dans une liaison  $\pi$ , laissant une paire d'électrons libres, tandis que la configuration (i) a trois électrons liés dans une liaison  $\sigma$ , un dans une liaison  $\pi$  et un dernier dans un état anti-liant  $\pi^*$  disponible pour le dopage. D'autre part, (j) correspond à une configuration où l'atome d'azote se retrouve impliqué dans une liaison triple (2 liaisons  $\sigma$  et une liaison  $\pi$ ) et porte de ce fait un doublet d'électrons libres, comme dans le groupement cyanure, et qui agit donc comme un groupement terminal dans le réseau.



**Figure 6 :** Configurations de liaison possibles entre le carbone et l'azote dans des films a-CN<sub>x</sub>. Les lignes représentent les liaisons, les points représentent les électrons non appariés et deux points représentent les paires isolées.

Lorsque l'azote est lié au carbone et possède encore un électron célibataire, il peut participer au dopage, ce qui donne un semi-conducteur de type n [16]. Cependant, l'électron doit pouvoir se conjuguer avec d'autres électrons du réseau graphitique. Dans l'ensemble, les films a-CN<sub>x</sub> ont principalement des motifs de liaison correspondant aux cas (d), (e) (f) (voir Figure 6). Les groupements pyridine et pyrrole (e et f) ne peuvent pas contribuer au dopage de type n car les atomes d'azote qu'ils comportent ont trois électrons de valence participant à l'hybridation  $sp^2$  (liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ ), et deux électrons de valence formant une paire d'électrons libres dans l'orbitale p. Cette paire est située en dehors du plan qui contient les électrons graphitiques pour les molécules de pyridine et de pyrrole et ne contribue donc pas à la conductivité. Le groupement (d) contribue

quant à lui au dopage de type n car il possède trois électrons de valence formant des liaisons  $\sigma$  avec le carbone, un électron de valence impliqué dans une liaison  $\pi$  et également un électron de valence célibataire pour occuper l'état  $\pi^*$ . Ces réflexions ont été confirmées par Silva *et al.* [45] qui ont signalé que seuls trois modes de liaison (b, d et i) sur ces neuf configurations possibles peuvent contribuer à la conductivité électrique dans les films de nitrure de carbone amorphe.

Les films minces de nitrure de carbone amorphe ont été utilisés dans divers domaines d'application en raison de leurs propriétés extraordinaires. Il s'agit notamment d'applications en électrochimie (*e.g.* capteurs) [20], [21], en chimie (*e.g.* catalyse) [48], ou dans le domaine de protection contre les environnements agressifs (par exemple, protection des implants médicaux) [23]-[25]. Les couches minces d'a-CN<sub>x</sub> sont également des concurrents des matériaux de carbone amorphe dans les dispositifs électroniques (OLED, TFT) et l'optoélectronique (cellules photovoltaïques), un domaine d'application dans lequel ils sont encore très rarement étudiés au moment où ce travail de thèse a démarré.

### 3. Techniques des dépôts et propriétés optoélectroniques des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>)

Différents types de films de nitrure de carbone ont été étudiés au cours des dernières décennies. Ces films sont à distinguer les uns des autres en fonction des nombreuses techniques de dépôt qui ont été utilisées dans la littérature pour les produire, et qui conduisent à des films ayant différentes distributions de configurations de liaison, et donc des propriétés optoélectroniques différentes.

Les techniques utilisées pour produire des films minces de carbone contenant de l'azote atomique dans leur volume peuvent être divisées en deux catégories principales : les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [52]-[54]. Des travaux récents ont indiqué que les films minces d'a-CN<sub>x</sub> peuvent présenter des propriétés électriques [55], optiques, électrochimiques [38], [54], et optoélectroniques intéressantes [7], [17], [35], [41]. En fait, de tels comportements dépendent fortement de la technique de dépôt appliquée et des paramètres de dépôt utilisés pour former le film d'a-CN<sub>x</sub> [14], [34]. Les films minces d'a-CN<sub>x</sub> peuvent être préparés par plusieurs méthodes de dépôt, y compris

la pulvérisation cathodique réactive magnétron [34], [55], l'ablation au laser [28], [35], [48], la technique de dépôt hybride (HDT) [58] et la CVD améliorée, à savoir le dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma (PECVD) [57], [58]. En outre, les paramètres de dépôt appliqués pendant le processus de dépôt tels que la pression partielle d'azote, la puissance radiofréquence, la température et la pression totale appliquée dans la chambre sont également des facteurs cruciaux influençant la microstructure ainsi que les propriétés optoélectroniques des films obtenus [61].

Les propriétés optoélectroniques des films de nitrure de carbone amorphe sont principalement basées sur leur conductivité électronique, le gap ( $E_{\text{gap}}$ ) ainsi que les fractions  $sp^2$  et  $sp^3$  présentes dans le film. La conductivité dépend fortement des teneurs en  $sp^2$  et  $sp^3$ , sachant qu'une teneur en  $sp^3$  plus élevée fournit une conductivité plus faible [14]. En outre, de nombreuses études ont également mis en évidence le rôle de la quantité d'azote atomique présente dans la détermination des propriétés optoélectroniques des films de nitrures de carbone amorphe en créant différentes liaisons [11]. D'autre part, bien que la puissance de dépôt appliquée semble présenter un impact remarquable sur la conductivité électrique des matériaux de nitrures de carbone amorphes, cependant, peu d'études ont été menées [62]. Ainsi, afin d'obtenir des propriétés semi-conductrices favorables avec une quantité importante de nano-clusters  $sp^2$  dans des films de nitrure de carbone amorphe, les paramètres de dépôt, comme par exemple la teneur en azote et la puissance de dépôt appliquée doivent être optimisées dans le cadre de la technique de dépôt utilisée [13]. De plus, le gap optique ainsi que le transport électrique dans les films sont déterminés par la proportion d'atomes C- $sp^2$  et leur distribution en petits ou grands clusters [23]. Ainsi, il est d'une grande importance de comprendre la corrélation entre la technique de dépôt appliquée accompagnée de ses paramètres de fonctionnement, la microstructure des films et leurs propriétés opto-électroniques.

### 3.1. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

La technique CVD est un procédé chimique utilisé pour produire des matériaux solides de haute pureté et de haute performance, et elle est largement utilisée pour la préparation de films de nitrure de carbone amorphe. Dans ce procédé, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils à intégrer dans le film. Ces précurseurs génèrent des réactions chimiques qui conduisent à la formation des films souhaités. Les méthodes CVD comprennent la résonance cyclotron



électronique [61], [63], le dépôt en phase vapeur assisté par filament chaud [64] et le dépôt chimique sous plasma micro-ondes [65].

Bien que les films de nitrure de carbone amorphe déposés à l'aide de techniques CVD adoptent des propriétés remarquables qui produisent des films pouvant être incorporés dans plusieurs applications potentielles, une telle technique repose toutefois sur l'utilisation de températures élevées ( $T > 1000\text{ °C}$ ) et de gaz toxiques, qui ne conviennent pas à une utilisation respectueuse de l'environnement.

Comme mentionné précédemment, la plupart des travaux effectués en utilisant des techniques CVD dans la fabrication de films de nitrure de carbone amorphe concernent les nitrures de carbone amorphes riches en hydrogène, qui ne sont pas notre centre d'intérêt dans cette thèse. Cependant, Zhang *et al.* [66] ont étudié l'effet de la teneur en azote sur le DLC (diamond-like carbon) qu'est connu comme le carbone amorphe avec une fraction élevée de liaisons  $sp^3$  déposés par dépôt chimique en phase vapeur par plasma radiofréquence (RF-PCVD). Certains échantillons ont été recuits séparément sous atmosphère d'azote à  $300\text{ °C}$ . Les auteurs ont constaté que la conductivité électrique des films déposés augmente lentement avec l'augmentation de la teneur en azote jusqu'à 12,8 %, alors qu'elle diminue lorsque la teneur en azote dans les films dépasse ce pourcentage. Les résultats du traitement thermique montrent que la conductivité électrique des films à faible teneur en azote augmente rapidement, tandis que celle du film fortement dopé ne change pas beaucoup. Une telle augmentation de la conductivité électrique induite par le recuit s'explique par le fait que la liaison N-H peut être décomposée sous traitement thermique.

## 3.2. Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD)

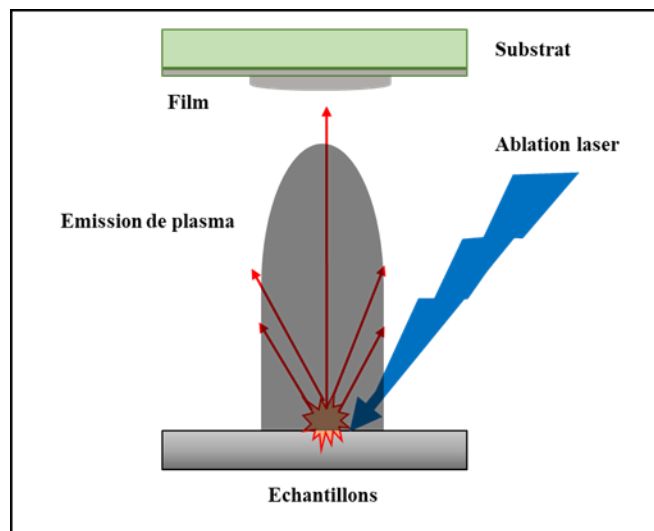
Les techniques de dépôt physique en phase vapeur comprennent le dépôt par laser pulsé (PLD) [39], [24], la pulvérisation cathodique magnétron (RFMS et DCMS) [67], le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) [32], et le dépôt filtré par arc cathodique [68]. La technique PVD repose généralement sur l'utilisation de températures de croissance significativement basses, allant de la température ambiante à  $900\text{ °C}$ .

### 3.2.1. Dépôt par Laser Pulsé (PLD)

Le dépôt par laser pulsé (PLD) est une technique polyvalente de dépôt de couche mince.

L'irradiation d'un matériau solide avec un faisceau laser intense entraîne l'évaporation et l'éjection d'atomes, d'électrons, de molécules, et d'ions hors du matériau de la cible (voir **Figure 7**). Lorsque la vapeur de composition entre en contact avec une autre surface, par exemple le substrat, elle se re-condense. Des impulsions laser répétées et les panaches de vapeur qui en résultent permettent l'accumulation du matériau à la surface du substrat, qui se développe pour créer le film mince souhaité [69]. La croissance et les propriétés du film résultant dépendent généralement de plusieurs paramètres fondamentaux, tels que le choix du substrat, la température du substrat, les énergies cinétiques absolues et relatives des divers constituants du panache.

Les films minces synthétisés par PLD ont montré des applications prometteuses dans le domaine des biocapteurs utilisés pour détecter des métaux lourds, des polluants et des agents pathogènes biologiques [70]-[72]. Les principaux avantages de l'utilisation de la technique PLD sont la présence de nombreux paramètres expérimentaux qui peuvent facilement être contrôlés pour fournir des films avec des propriétés souhaitées [73].



**Figure 7** : Principe du dépôt par pulsation laser PLD.

Récemment, une grande attention a été accordée à la synthèse de films de nitrure de carbone amorphe à l'aide de la technique PLD [100], [101]. Les films d'a-CN<sub>x</sub> synthétisés par PLD peuvent en fait être classés en deux catégories : ceux synthétisés par les techniques conventionnelles de PLD et ceux synthétisés par PLD assistée par plasma (PLD réactive), où le plasma réactif utilise une source d'énergie supplémentaire pour bombarder la surface du film sous forme de sources DC, RF ou d'ions.

En 2004, l'influence de la combinaison d'une source de faisceau de radicaux radiofréquence à l'azote sur le dépôt laser pulsé sur la structure et les propriétés optoélectroniques ( $E_{\text{gap}}$  et conductivité électrique) des films de nitrure de carbone amorphe ont été étudiées [76]. Les films ont été déposés à température ambiante sur des substrats de silicium. La source de faisceau de radicaux RF dans la chambre PLD a fonctionné à différentes pressions de  $N_2$  allant de  $1,3 \times 10^{-3}$  à 1,3 Pa et la puissance d'entrée RF se situait dans la gamme s'étendant de 200 à 400 W. Les résultats ont montré que le rapport atomique N/C mesuré par XPS augmente avec l'augmentation à la fois de la pression du gaz  $N_2$  et de la puissance d'entrée RF appliquée. En évaluant les énergies de liaison relatives des liaisons présentes dans les films, il a également été constaté que les atomes de N sont préférentiellement substitués au carbone dans le graphite à de faibles rapports N/C, tandis que les structures de type pyridine deviennent plus dominantes lorsque davantage d'atomes de N sont incorporés dans le film. Afin d'étudier l'effet de N/C et la structure adoptée par les films azotés, les gaps optiques ( $E_{\text{gap}}$ ) et la conductivité électrique des différents films déposés à une puissance d'entrée RF de 400 W ont été mesurés par la méthode de Tauc et la technique à quatre pointes respectivement. Il a finalement été déduit que l'augmentation de la proportion de N de type pyridine avec le rapport atomique N/C donne des films de conductivité plus faible avec des valeurs de  $E_{\text{gap}}$  plus élevées. Ces résultats semblent être cohérents avec ceux obtenus par Capelli *et al.* [39], qui ont également fabriqué des films a-CN<sub>x</sub> en utilisant la PLD assisté par plasma RF. L'effet de la température de dépôt et du plasma  $N_2$  sur la structure et les propriétés électroniques des films minces de nitrure de carbone amorphe à l'aide des techniques de dépôt PLD a également été étudié [77]. Selon eux, non seulement la quantité d'azote incorporée dépend de la température de dépôt, mais aussi de la configuration de la liaison C-N. D'après les résultats trouvés, une diminution progressive de l'incorporation d'azote et une diminution progressive de la configuration de liaison C-N de type  $sp^3$  en faveur de la configuration  $sp^2$  ont été observées lorsque la température de dépôt augmente. Ces modifications structurelles déterminées par analyse spectroscopique XPS et Raman étaient cohérentes avec la caractérisation opto-électronique qui a révélé une réduction remarquable de la résistivité et du gap dans les films préparés à des températures de dépôt plus élevées.

Une autre étude a été réalisée sur des films minces de nitrure de carbone amorphe déposés sur des substrats de Si,  $Si_3N_4$  et NaCl à température ambiante par dépôt sous laser pulsé femto-seconde (fs-PLD) avec et sans l'assistance de polarisation DC appliquée au porte échantillon [78]. Les résultats montrent que l'augmentation de la pression d'azote ainsi que l'ajout d'une polarisation

DC conduisent à une augmentation de la teneur en azote jusqu'à 21% dans les films. Cependant, il s'est avéré que l'application d'un bias DC a induit des perturbations structurales, et en particulier une augmentation substantielle de la proportion de groupes nitrile (détectés par spectroscopie Raman) dans les films étudiés. De plus, des mesures électrochimiques, réalisées par voltampérométrie cyclique (CV), ont démontré que les films obtenus sans polarisation DC présentent un comportement plus conducteur par rapport aux films obtenus avec polarisation DC. De plus, le meilleur comportement électrochimique (réversibilité et cinétique de transfert d'électrons) a été observé pour les films conçus avec une teneur en azote modérée (10 %) sans bias DC.

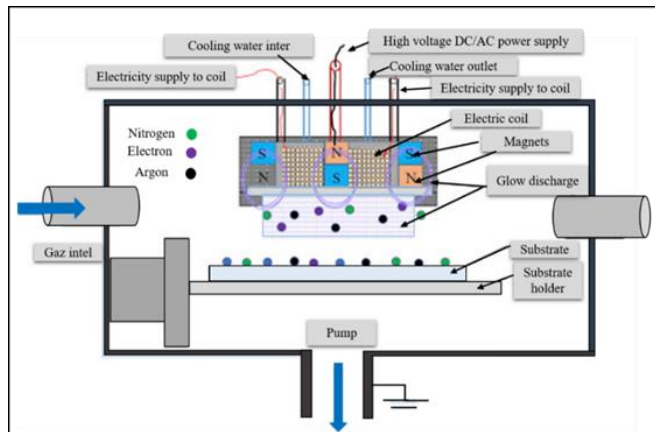
Récemment, Kaye *et al* ont cherché à élargir la compréhension de la relation entre le gap et la composition structurale du nitrure de carbone amorphe en utilisant le dépôt sous laser pulsé (PLD) à l'aide d'un laser Nd:YAG [31]. Dans ce travail, deux séries de films minces a-CN<sub>x</sub> ont été conçus : la série A déposée dans une atmosphère d'azote moléculaire de haute pureté, tandis que la série B a été déposée dans une nitrogen plasma after-glow (NPA). Les résultats ont permis d'établir que les films préparés à l'aide d'une rémanence de plasma d'azote ont tendance à avoir un gap plus élevé que ceux fabriqués à l'aide d'azote moléculaire. Par ailleurs, Streletskiy *et al.* [79] ont récemment étudié l'influence de l'assistance ionique sur les propriétés structurales et électriques des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation cathodique à arc pulsé. Ils ont utilisé pour cela une cible de graphite dans une atmosphère Ar/N<sub>2</sub> et ils ont procédé au dépôt des couches étudiées, soit en utilisant une énergie d'assistance ionique variant de 200 eV à 800 eV, soit sans aucune assistance ionique, tout en maintenant tous les autres paramètres de dépôt constants, de sorte qu'une comparaison claire puisse être établie. Les résultats ont montré que l'assistance ionique appliquée pendant le processus PLD dans le mélange Ar/N<sub>2</sub> induit la formation de nanoclusters de graphite orienté dans la structure du film amorphe riche en sp<sup>3</sup>. La quantité d'azote incorporée dans le film ainsi que le nombre de cristallites de graphite, déterminés par spectroscopie de perte d'énergie électronique et XPS respectivement, augmentent avec l'augmentation de l'énergie d'assistance ionique, tandis que la taille des clusters sp<sup>2</sup> diminue. Contrairement au PLD assisté par polarisation DC [78], l'assistance ionique semble améliorer la conductivité des nitrures de carbone amorphes dans ce cas, puisque la conductivité spécifique des films déposés par PLD assistée par ions s'est avérée 10<sup>3</sup> à 10<sup>4</sup> fois supérieure à celle des films déposés sans aucune assistance. Cependant, la dépendance de la résistivité à l'énergie d'assistance n'était pas monotone. En effet, une résistivité

minimale a été enregistrée pour le film préparé avec une assistance ionique à 400 eV. Cela s'explique par le fait que les propriétés électriques du film ne dépendent pas seulement du nombre de clusters  $sp^2$  trouvés, mais aussi de leur taille.

### 3.2.2. Technique de pulvérisation cathodique

Parmi les techniques mentionnées ci-dessus, la pulvérisation cathodique semble être la méthode de dépôt de nitrures de carbone amorphes la plus couramment utilisée, peut-être parce qu'elle conduit le plus souvent à des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> caractérisée par des propriétés physiques, chimiques et électrochimiques améliorées [34], [56], [70]. En fait, en raison du faible rendement de pulvérisation du graphite, la pulvérisation magnétron est souvent utilisée pour augmenter la vitesse de dépôt.

La **Figure 8** illustre le mode de fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron. La pression est contrôlée en plaçant les substrats dans une chambre à vide équipée d'un système de pompage.



**Figure 8** : Principe de fonctionnement de la technique de pulvérisation cathodique magnétron.

Premièrement, les ions du plasma gazeux sont accélérés pour mieux arracher les atomes de la cible, permettant ainsi la réalisation de réactions chimiques et donc la formation de différentes molécules, atomes, ions et électrons dans le plasma. Ces espèces pulvérisées, ayant une énergie cinétique spécifique, sont dirigées vers la surface externe du substrat. En cas de pulvérisation magnétron, des aimants sont placés derrière la cible de carbone pour induire la spirale des électrons et augmenter leur longueur de trajet, augmentant ainsi le degré d'ionisation du plasma. Ainsi, le

champ magnétique créé peut être configuré pour traverser le substrat, pour augmenter le bombardement d'ions Argon avec le substrat, augmentant ainsi la vitesse de dépôt.

Deux types principaux de pulvérisation cathodique sont très utilisés pour concevoir une large variété de films a-CN<sub>x</sub> dotés de propriétés optoélectroniques remarquables : la pulvérisation cathodique en courant continu et la pulvérisation cathodique en radiofréquence [81]. Les principales différences entre ces deux techniques sont présentées dans le **Tableau 2**.

**Tableau 2** : Les différences entre la pulvérisation RF et DC

	<b>Pulvérisation DC</b>	<b>Pulvérisation RF</b>
<b>Source d'énergie</b>	DC	AC (source RF)
<b>Gaz utilisé</b>	Pure N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> +Ar, N <sub>2</sub> +He	Pure N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> +Ar, NH <sub>3</sub>
<b>Pression de la chambre</b>	1-1000 mTorr	0.5-10 mTorr
<b>Vitesse de dépôt</b>	Élevée	Basse
<b>Substrat</b>	Grande taille	Petite taille
<b>Coût</b>	Économique	Coûteuse
<b>Applications</b>	Matériaux conducteurs et non conducteurs	

Pendant le dépôt par pulvérisation cathodique en courant continu (DC), le gaz de pulvérisation chargé positivement est accéléré vers la cible conduisant à l'éjection d'atomes et à leur dépôt sur le substrat. Cependant, dans la pulvérisation cathodique RF, deux processus sont impliqués. Au cours du premier processus, le matériau cible chargé négativement conduit à la polarisation des atomes, ce qui provoque la pulvérisation d'espèces gazeuses qui s'attirent vers la source et assombrissent ses atomes. Les atomes et les ions gazeux ionisés restent sur la surface cible en raison de la polarisation. Dans le second processus, la cible est chargée positivement, alors que les ions gazeux et les atomes sources sont éjectés et accélérés vers le substrat en raison de la polarisation inverse.

### 3.2.2.1. Pulvérisation cathodique à magnétron réactif RF (RFMS)

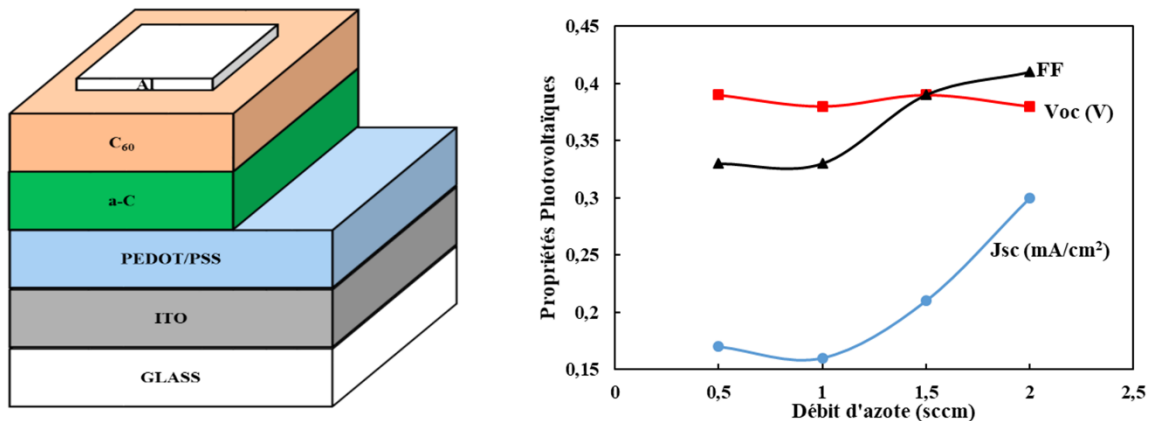
En 1999, Monclus *et al.* [82] ont découvert que la résistivité et l'énergie d'activation des films d'a-CN<sub>x</sub> augmentent et que simultanément le gap diminue lorsque le rapport pression partielle d'azote/pression totale dans le plasma augmente de 0 à 100 %. Cette baisse de conductivité s'expliquerait par la création de configurations non dopantes, par exemple des groupements

pyridine  $sp^2$  ou des liaisons C-N terminales, qui donnent une bande de valence remplie. Une autre étude [83] visait également à étudier l'effet de la pression partielle d'azote sur la conductivité électrique des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation magnétron réactive radiofréquence. Des mesures de diffusion Raman ont montré que l'incorporation d'azote dans les films peut avoir deux impacts opposés sur la conductivité des films préparés. À de faibles pressions partielles en azote (inférieures à 0,05 Pa), les films possèdent une conductivité plus élevée qui serait obtenue en transformant les chaînes oléfiniques en anneaux graphitiques plus conducteurs. A des pressions plus élevées, la conductivité des films s'effondre. Ce comportement n'a pas été compris, mais une raison possible derrière une telle baisse peut être liée au rôle d'alliage de l'azote présent à des concentrations plus élevées. Un tel effet, à des pressions d'azote plus élevées, a également été étudié par Habuchi *et al.* [84] dont les conclusions concernant le gap étaient différentes de celles de Monclus *et al.* Dans ce cas, un élargissement du gap a été enregistré lorsque le pourcentage d'azote dans le plasma augmente de 0 à 100 %. Ceci a été justifié par la présence de défauts de déformation structurale validés par des mesures d'énergie d'Urbach.

D'autre part, Soga *et al.* [85] ont découvert que les propriétés photovoltaïques de la jonction a-C/C<sub>60</sub> sur substrat de verre peuvent en fait être améliorées en augmentant la teneur en azote dans a-C. Cela pourrait en fait s'expliquer par la réduction des états de défaut près du bord de la bande qui a été validée par la diminution de l'énergie d'Urbach dérivée du coefficient d'absorption vs l'énergie du photon incident. De plus, le coefficient d'absorption  $\alpha$  a montré une augmentation remarquable lors de l'augmentation de la teneur en azote, alors que le gap n'a montré qu'une légère diminution avec le débit d'azote, puisque le  $C_{sp^2}/C_{sp^3}$  trouvé par spectroscopie Raman n'était pas non plus affecté par la teneur en azote.

La structure du dispositif photovoltaïque conçu est illustrée dans la **Figure 9a**. Les variations de la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), de la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et du facteur de remplissage (FF) en fonction du débit d'azote sont illustrées à la **Figure 9b**, En fait, la densité de courant de court-circuit et le facteur de remplissage ont montré une amélioration avec l'augmentation du débit d'azote, bien que la tension en circuit ouvert ne semble pas beaucoup affectée. Une telle amélioration de la densité de courant de court-circuit a été attribuée à la réduction du niveau de défaut près du bord de la bande, qui était annoncée par la diminution de la largeur de la queue d'Urbach, tandis que l'augmentation du facteur de remplissage a été reliée à la

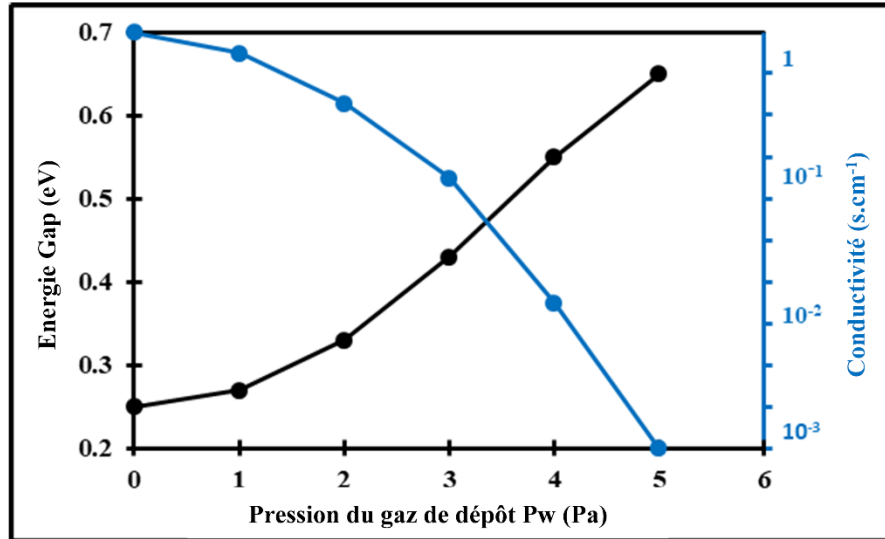
réduction de la résistance série grâce à l'azote. Par conséquent, l'augmentation du débit d'azote peut entraîner une amélioration globale de l'efficacité de conversion de puissance de  $2,3 \times 10^{-2}$  à  $4,7 \times 10^{-2}$  %. Bien que cette efficacité de conversion de puissance ne soit pas élevée dans cette étude, ses auteurs prévoient de l'améliorer en augmentant encore la teneur en azote [86].



**Figure 9** : a) Structure photovoltaïque d'une jonction p-n à base de carbone amorphe, b) les propriétés photovoltaïques en fonction de pourcentage d'azote [85].

En outre, il a également été constaté que la variation de la pression du gaz de dépôt peut fortement affecter le flux d'ions sur le substrat et la réactivité du plasma de décharge (excitations et ionisation des atomes et des molécules, dissociation des molécules de  $N_2$ ), ainsi que le flux de particules neutres ( $C$ ,  $C_2$ ,  $CN$ ) vers le substrat [87]-[89]. Cela modifie la microstructure du film et en conséquence affecte les propriétés opto-électroniques des films. Pour cette raison, Peponas *et al.* [90] ont étudié l'effet de la pression du gaz de dépôt ( $P_w$ ) sur la structure et les propriétés opto-électroniques de films d'a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation RF. La densité optique, le gap et la conductivité électrique ont été mesurées pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à une pression partielle d'azote de 3%, une puissance RF de 150 W et un  $P_w$  fixé entre 0 et 5 Pa (**Figure 10**). Les résultats ont montré que, lorsque  $P_w$  augmente, une augmentation évidente des structures en forme de chaîne et la formation d'un caractère poreux dans les films (c'est-à-dire la formation de liaisons terminales NH et CN) induisent une diminution de la densité optique du film préparé. De plus, les gaps optiques plus élevés associés à la réduction de la conductivité des films confirment cette tendance et mettent l'accent sur le réarrangement atomique dû à l'augmentation de  $P_w$  qui favorise une augmentation à la fois de l'énergie d'activation et de la résistivité.





**Figure 10 :** Energie gap et conductivité en fonction de la pression du gaz de dépôt ( $P_w$ ) à une pression partielle de diazote de 3%, et une puissance RF de 150 W.

Il est remarquable ici de mentionner que la puissance RF utilisée pendant le dépôt peut également avoir un impact important sur les structures et les propriétés des films d'a-CNx. Dans une étude récente [91], des couches minces d'a-CNx ont été déposées sur des substrats de silicium à l'aide de la technique de pulvérisation magnétron RF, tout en fixant tous les paramètres de dépôt et en ne faisant varier la puissance de dépôt que dans la gamme de 15 à 350 W, avec pour effet de produire une auto-polarisation de la cible (tension  $V_b = -100$  à  $-800$  V). Les analyses FTIR, XPS et Raman ont montré qu'une diminution de la teneur en azote atomique et une augmentation de la fraction de liaison  $sp^2$  dans les films sont associées à l'augmentation de la puissance cible. Ces modifications structurelles se sont répercutées sur les propriétés optiques de tels films, où une augmentation du coefficient d'absorption et une diminution du gap ont été observées en fonction de la puissance de dépôt.

De plus, afin d'étudier l'influence de la température du substrat appliquée dans la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron RF sur les propriétés de photoconductivité des films de nitrure de carbone amorphe, Lazar *et al.* ont observé une augmentation importante de la conductivité électrique d'environ dix ordres de grandeur et un grand effondrement du gap des films a-CNx préparés lors de l'augmentation de la température de dépôt et de la puissance de dépôt RF [92]. De plus, en comparant la conductivité des carbones amorphes sans azote et déposés avec de l'azote (a-CNx), on s'est rendu compte que la valeur de la conductivité était plus faible lorsque

l'azote était incorporé dans le film. Cette diminution a été expliquée par l'augmentation du désordre structurel et de la fraction de liaison  $sp^3$  C–C dérivée de l'analyse de la spectroscopie Raman. Iwasaki *et al.* [93] ont fabriqué des films d'a-CN<sub>x</sub> sur des substrats de Si (100) sous une pression d'azote gazeux constante égale à 0,12 Torr et une puissance RF à 85 W. En contrôlant la température de dépôt dans le temps, deux types différents de films de nitrure de carbone amorphe ont été fabriqués : l'un ayant quatre couches empilées (film multicouche), et l'autre film avec une seule couche (film à couches graduées). Les films d'a-CN<sub>x</sub> multicouches ont en fait été préparés en déposant quatre couches différentes, lorsque la température du substrat a été fixée à 600, 550, 500 et 450 °C pendant un certain temps, tandis que le film a-CN<sub>x</sub> à couches graduées a été fabriqué lors de la diminution progressive de la température du substrat de 600 à 450 °C. La valeur de gap des films monocouches diminue lorsque la température de dépôt augmente. Une telle tendance peut s'expliquer par les concentrations d'azote plus faibles incorporées dans les films. De plus, les conductivités électriques des films ont été mesurées sous un éclairage en lumière blanche à l'aide d'une lampe Xe, et le rapport de conductivité photo/obscurité ( $\sigma_p/\sigma_d$ ) a été comparé pour les différents films préparés. Les résultats ont montré que le rapport  $\sigma_p/\sigma_d$  augmentait avec une augmentation de la température de dépôt pour les films monocouches, alors que ce même rapport  $\sigma_p/\sigma_d$  pour le film d'a-CN<sub>x</sub> à couches graduées s'est avéré supérieur à 11 fois celui d'un film d'a-CN<sub>x</sub> monocouche, et environ 80 fois plus grand que celui du film a-CN<sub>x</sub> multicouche.

L'effet de l'augmentation de la température sur l'amélioration de la conductivité électrique a également été confirmé par Tamura *et al.* [94] qui ont synthétisé des films d'a-CN<sub>x</sub> avec différents rapports N/C en faisant varier la température de dépôt de 573 à 873 K, tout en conservant les autres conditions de dépôt constantes. Les auteurs expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des films d'a-CN<sub>x</sub> avec la température par l'augmentation de la teneur en graphite. Ceci était en fait cohérent avec l'analyse optique qui a montré une diminution du gap avec le contenu graphitique. Des résultats et des tendances similaires ont été observés par Ishii *et al.* [95] qui ont également découvert que la modification de la température de dépôt modifie non seulement la teneur en azote, mais également les états de liaison chimique dans le volume du film d'a-CN<sub>x</sub>, qui à leur tour viennent impacter la conductivité électrique.

### 3.2.2.2. Pulvérisation cathodique à magnétron réactif DC (DCMS)

Plus tôt, en 1997, Friedrich *et al.* [35] ont déposé des films d'a-CN<sub>x</sub> sur Si (100) à l'aide d'un système de pulvérisation cathodique magnétron réactif DC en utilisant une cible en graphite correspondant à une puissance d'entrée de 600-700 W. Différents mélanges Azote/Argon ont été utilisés avec un débit total de gaz d'environ 60 sccm à une pression de 0,5 Pa, à température ambiante et à 400°C. Dans de telles conditions, les couches minces d'a-CN<sub>x</sub> obtenues présentent un rapport N/C allant de 0,1 à 0,5 qui est donc bien inférieur au rapport N/C de 1,33 du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristallin. Ainsi, les structures des films préparés sont beaucoup plus proches de celle du graphite que de celle du C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. De plus, lorsque la teneur en azote des films augmente, ils ont tendance à devenir plus transparents, ce qui est attribué à la diminution de l'absorption de fond du carbone sp<sup>2</sup> révélée par la spectroscopie Raman. L'analyse FTIR a également montré une augmentation du nombre de groupements terminaux de type C-N avec une teneur en azote croissante. L'apparition de telles structures peut en effet être réduite en appliquant une température de dépôt plus élevée, mais une température de substrat plus élevée induit également une diminution considérable de la teneur en azote des films. De plus, des films avec des coefficients d'absorption et des indices de réfraction inférieurs sont produits lorsque la teneur en azote augmente. Ces résultats ont été encore validés par une autre étude sur l'effet de l'application d'un bias DC négatif entraînant une incorporation d'azote plus faible mais une fraction de liaison sp<sup>2</sup> plus élevée qui à son tour a donné des films d'a-CN<sub>x</sub> avec une plage d'absorption dans le visible plus large et un indice de réfraction plus élevé [96].

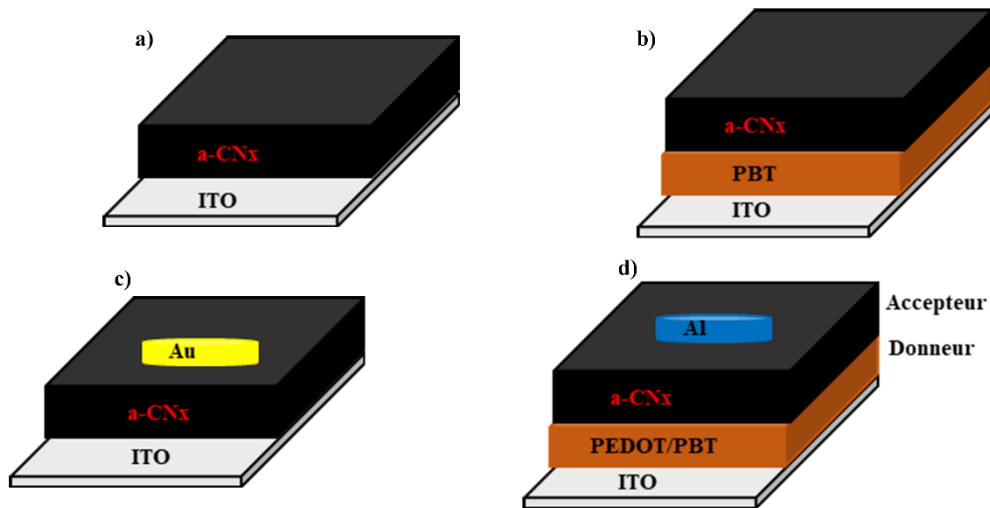
Afin d'étudier l'impact de l'incorporation d'azote sur les propriétés électriques et opto-électroniques de couches minces d'a-CN<sub>x</sub>, Alibart *et al.* [37] ont étudié la relation entre les propriétés opto-électroniques de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> déposées sur des substrats de silicium intrinsèque en utilisant un dépôt par pulvérisation cathodique à magnétron réactif DC. La pression lors du dépôt a été fixée à 1,3 Pa avec une puissance constante à 200 W. Les films ont été élaborés à l'aide d'un mélange gazeux d'azote et d'argon, où le rapport N<sub>2</sub>/(Ar + N<sub>2</sub>) a été fixé entre 0 et 10%. Les travaux réalisés dans cette étude relient les propriétés optiques des films à leurs propriétés électriques et évaluent l'évolution de la densité d'état (density of states : DOS). L'analyse des bandes π/π\* en fonction du rapport N<sub>2</sub>/(Ar + N<sub>2</sub>) montre deux comportements. Dans la gamme 0-3%, l'incorporation d'azote induit une augmentation de la taille des domaines sp<sup>2</sup> («

graphitisation » du réseau C), ce qui est associé à une plus grande délocalisation des électrons non appariés, en plus de la création d'états supplémentaires situés soit autour du niveau de Fermi, soit dans les queues de bande, conduisant ainsi à une réduction de la bande interdite et à une conductivité plus élevée. En revanche, dans l'intervalle 3-10 %, aucun changement notable du gap et de la conductivité n'a été enregistré, ce qui suggère que les domaines  $sp^2$  dans ce cas ne présentent aucune évolution en termes de taille ou d'ordre.

Dans une autre étude [97], l'effet de l'incorporation d'azote à l'aide de la pulvérisation cathodique réactive DC sur la structure et les propriétés opto-électriques des réseaux a-C riches en  $sp^2$  a été étudié systématiquement. Pendant le dépôt, la pression totale du mélange d'argon et d'azote a été maintenue à 0,5 Pa, et la fraction  $N_2$  ( $P(N_2)$ ), définie comme le rapport du débit de  $N_2$  au débit total du mélange d'Ar et de  $N_2$  variait de 0 à 100 %, alors que la température du substrat pendant le dépôt était inférieure à 100 °C. Les résultats ont montré que le rapport N/C dans les films augmente de manière significative lorsque  $P(N_2)$  augmente jusqu'à 40%, puis il reste presque constant, mais un réarrangement structurel se produit avec une augmentation supplémentaire de  $P(N_2)$ , c'est-à-dire que l'augmentation de  $P(N_2)$  jusqu'à 100% conduit à la création de CN non aromatiques dans la région liée au CN, par exemple les phases non aromatiques N- $sp^3$ C et N- $sp^2$ C non aromatiques, et certains groupes  $C\equiv N$  validés par analyse XPS et cohérent avec celui de Torres *et al.* [98]. En conclusion, l'effet d'une teneur en azote plus élevée accompagnée à une telle augmentation du nombre de CN non aromatique induit une localisation plus importante des électrons  $\pi$ , ce qui conduit à des films moins conducteurs avec un gap plus large et un indice de réfraction plus faible.

De plus, Byers *et al.* [62] ont pu montrer pour la première fois qu'une couche mince d'a-CN<sub>x</sub> déposée sous vide par pulvérisation cathodique magnétron réactive DC (la pression partielle de  $N_2$  a varié de 5 à 50% et la puissance de déposition était de 25, 50 ou 100 W) peut en fait servir d'accepteur d'électrons dans les cellules solaires à base de polymères organiques conjugués. La teneur en azote dans les films, déterminée par le rapport atomique de l'azote et du carbone obtenu à partir des spectres XPS, augmentait avec une augmentation de la teneur en diazote dans le plasma. De plus, le dépôt d'a-CN<sub>x</sub> a été effectué de manière à ce que quatre types distincts d'architectures de dispositifs soient préparés en vue de caractérisations en solution ou à l'état solide. Pour les mesures en solution, le dépôt d'a-CN<sub>x</sub> a été effectué sur des substrats verre/ITO (ITO/a-

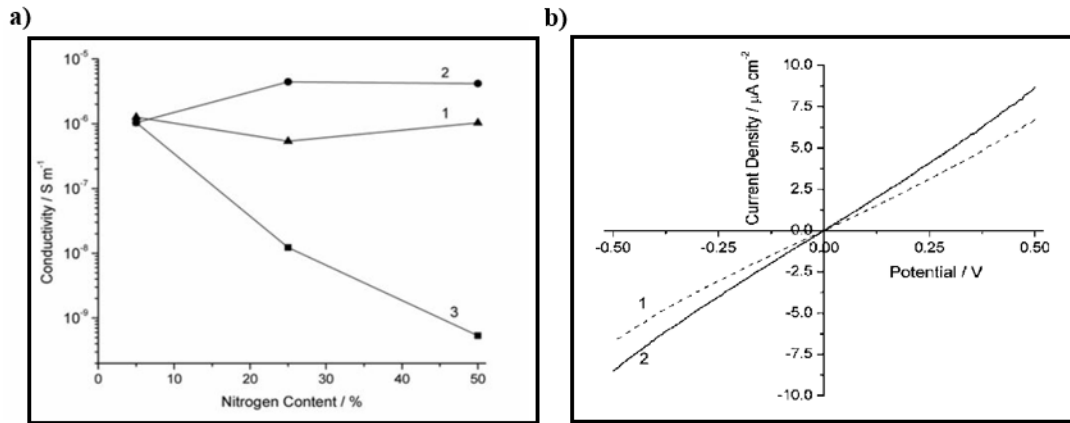
CNx) (voir **Figure 11a**) et des substrats verre/ITO revêtus de PBT (ITO/PBT/a-CNx) (voir **Figure 11b**), alors que pour des mesures à l'état solide, des couches d'a-CNx ont été déposées de façon à produire soit une configuration sandwich ITO/a-CNx/Au (voir **Figure 11c**), soit une architecture de cellule photovoltaïque standard ITO/PEDOT/PBT/a-CNx/Al (voir **Figure 11d**), où le PBT agit comme un polymère conjugué donneur et l'a-CNx se comporte comme un accepteur.



**Figure 11** : Architecture des différentes jonctions étudiées par Byers *et al.*[63], a) et b) représentent les jonctions étudiées en solution, c) et d) représentent respectivement des jonctions Schottky et p-n étudiées à l'état solide.

Les mesures de conductivité effectuées sur des films de structure Schottky ITO/a-CNx/Au ont montré qu'à faible teneur en azote et faible puissance de dépôt (25-50 W) (voir **Figure 12a** (lignes 1 et 2)), la structure du film était dominée par l'abondance des régions graphitiques  $sp^2$  contenant une densité significative de niveaux d'énergie dans la région du midgap, facilitant ainsi la conduction électronique. Cependant, à des puissances de cible et des teneurs en azote plus élevées (voir **Figure 12a** (ligne 3)), une baisse significative de la conductivité a été observée, qui peut être attribuée à des modifications structurales et chimiques des films. Par exemple, les films préparés à des puissances de cible et des concentrations d'azote plus élevées contiennent des structures  $sp^2$  moins graphitiques.

Cependant, une modification de la conductivité sous illumination n'a été observée que pour des films préparés à 100 W et des teneurs en azote de 25 % et 50% (Voir **Figure 12b**). Ainsi, pour des films préparés à des puissances plus faibles, la teneur graphitique est trop élevée pour induire une augmentation significative de la concentration de porteurs sous illumination.



**Figure 12 :** a) Conductivité des films d'a-CN<sub>x</sub> en fonction de la teneur en N<sub>2</sub> dans le mélange gazeux pour les films préparés avec une puissance de dépôt de 25 W (1), 50 W (2), 100 W (3) pendant le dépôt. b) Caractéristiques J-V permettant d'évaluer la conductivité dans l'obscurité (courbe 1) et la photoconductivité (courbe 2) pour ITO/a-CN<sub>x</sub>/Au, (a-CN<sub>x</sub> a été préparé à 100 W et 50% N<sub>2</sub>) [62].

En revanche, l'apparition d'une photoconductivité à des puissances et des teneurs en azote plus élevées suggère la présence d'une photo-génération de porteurs dans des domaines riches en azote, qui en conséquence génèrent un comportement semi-conducteur. D'autre part, ces porteurs donnent lieu à une photoconductivité plutôt qu'à un effet photovoltaïque en raison de la présence d'une phase graphitique percolant. Cette hypothèse a été bien corrélée avec les résultats des mesures photovoltaïques des films a-CN<sub>x</sub> déposés sur des substrats de polymères conjugués. L'ajout de PBT dans l'architecture du film a conduit à l'élimination des voies de conductivité par percolation en raison de l'augmentation du contenu graphitique sp<sup>2</sup>. Par conséquent, ces films ont commencé à démontrer des propriétés semi-conductrices, comme en témoignent l'apparition de la photoconductivité et le développement d'une région de charge d'espace dans le cas où a-CN<sub>x</sub> a été déposé sur des substrats PBT conjugués. Dans cette configuration, le film d'a-CN<sub>x</sub> s'est avéré agir comme un matériau accepteur améliorant la génération de photocourant à la fois en solution et dans les dispositifs photovoltaïques à l'état solide. Enfin, l'occurrence du transfert de charge donneur-accepteur a été mise en évidence par la suppression du dopage n du PBT par la couche d'a-CN<sub>x</sub>.

Étant donné que ces auteurs étaient très intéressés par la conception de dispositifs photovoltaïques basés sur des nitrures de carbone amorphes, ils ont étendu leurs études des propriétés optoélectroniques d'a-CN<sub>x</sub> jusqu'à ce qu'ils soient capables de fabriquer un dispositif photovoltaïque impliquant une couche d'a-CN<sub>x</sub> ayant des propriétés semi-conductrices de type n

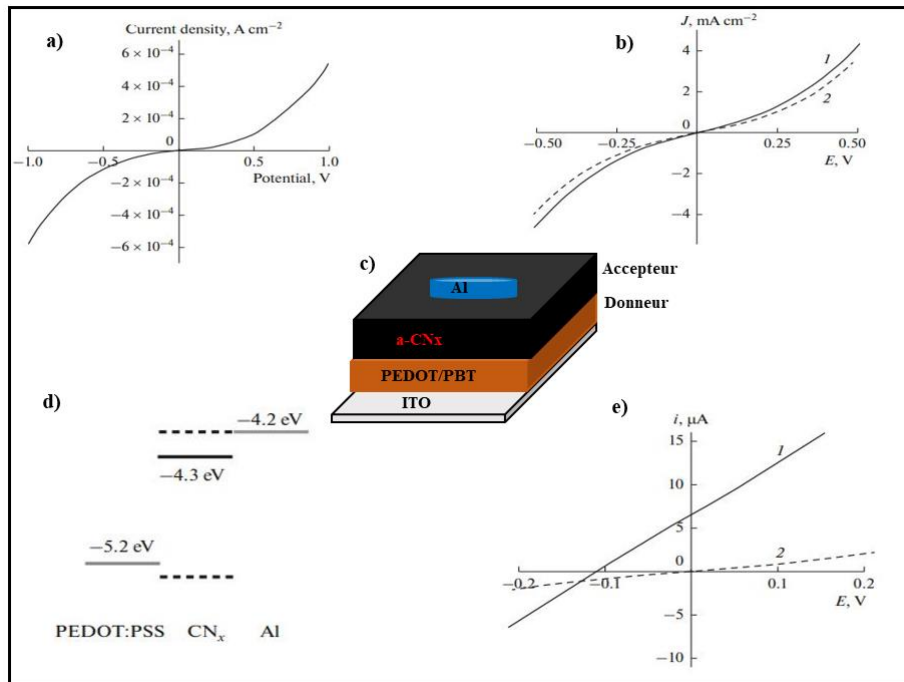
et produite par la technique de pulvérisation cathodique magnétron [57]. Les dispositifs à base de couches d'a-CN<sub>x</sub> ont été produits sur des substrats de verre/ITO par dépôt successif de couches minces de poly(3,4 -éthylènedioxythiophène), d'a-CN<sub>x</sub>, et d'aluminium qui a servi de contact supérieur (**Figure 13c**).

La puissance de dépôt et la concentration d'azote dans le plasma variaient dans les gammes de 25 à 150 W et de 1 à 100 % respectivement. En fait, les films préparés à la puissance de dépôt la plus faible (25 W) ont montré une nette diminution de la conductivité lors de l'augmentation de la teneur en azote. Cependant, cette tendance était beaucoup moins prononcée pour les films préparés à des puissances de dépôt plus élevées. Ainsi, ceux préparés à 150 W n'ont montré aucun changement de conductivité électrique avec l'augmentation de la quantité d'azote. Pour cette raison, le dépôt des couches supplémentaires de polymère et d'aluminium n'a été effectué qu'à une puissance de dépôt de 25 W (voir **Figure 13**). Ces structures ont montré une transition du comportement ohmique au comportement semi-conducteur à des teneurs en azote plus élevées uniquement (plus de 50%). Cependant, les courbes J-V dans l'obscurité n'ont montré aucune preuve de comportement semi-conducteur de type n pour de tels films (**Figure 13a**), en plus de l'absence de tout comportement photovoltaïque sous illumination (**Figure 13b**). Un diagramme de bande schématique est donné dans la **Figure 13d**. Cependant, une étape de recuit supplémentaire a clairement induit un effet photovoltaïque pour la structure illustrée dans la **Figure 13c** par l'intermédiaire d'un décalage vers des potentiels négatifs pour le minimum de courant sous éclairage (voir **Figure 13e**). Par conséquent, un dispositif photovoltaïque impliquant une couche d'a-CN<sub>x</sub> ayant des propriétés semi-conductrices de type n'a pu être conçu à des pressions de dépôt élevées et à de faibles puissances de dépôt en augmentant la teneur en azote dans les films d'a-CN<sub>x</sub>.

Behan *et al.* [99] ont également fabriqué des électrodes en couche mince de carbone amorphe (a-C) et de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>) à une pression et une puissance de dépôt fixes. Des films ont été préparés en introduisant dans la chambre de pulvérisation un mélange gazeux d'azote et d'argon présentant un pourcentage d'azote gazeux variant entre 0 et 100%. Les propriétés optoélectroniques des films d'a-CN<sub>x</sub> ont été examinées par ellipsométrie. Les résultats ont montré que la partie réelle de l'indice de réfraction  $n$  n'était pas beaucoup affectée par la quantité d'azote atomique incorporée, tandis qu'une diminution significative de l'absorptivité des



films est observée dans le visible dans les films à plus forte teneur en azote. De plus, les valeurs de gap ont également montré que les films à faible teneur en azote (2 à 5 %) possèdent les gaps les plus étroits, tandis que pour une incorporation d'azote plus élevée (10 à 20 %), l'énergie optique augmente. Ceci est cohérent avec les rapports précédents indiquant que les faibles niveaux d'incorporation d'azote provoquent l'augmentation du niveau de Fermi du matériau et la diminution du gap [90], [91]. Ces résultats sont également cohérents avec ceux de Rodil *et al.* qui ont proposé que l'augmentation des gaps observée avec l'augmentation du % N/C peut être justifié par l'augmentation de la localisation des électrons avec une conductivité nettement plus élevée [102].

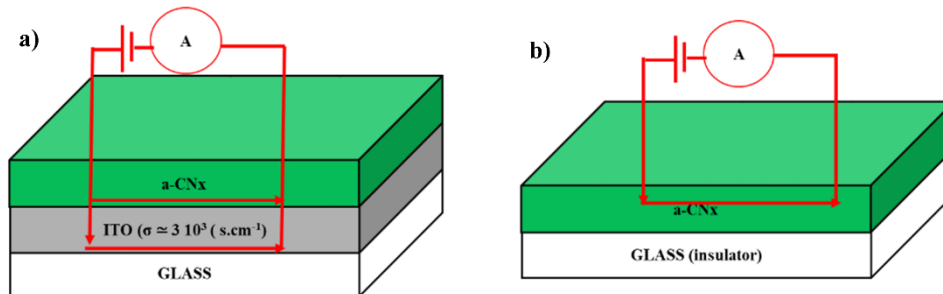


**Figure 13 :** Courbes J-V de films d'a-CN<sub>x</sub> préparés avec une puissance de dépôt de 25 W à une pression totale de 1 Pa et de teneur en azote de 100% N<sub>2</sub> a) dans l'obscurité et b) sous illumination, c) schéma représentant la jonction étudiée, d) diagramme de bande schématique pour le dispositif étudié indiquant les positions des niveaux d'énergie, e) Courbes courant-tension sous illumination (courbe 1) et dans l'obscurité (courbe 2) d'un film d'a-CN<sub>x</sub> recuit thermiquement, préparé en utilisant une puissance de dépôt de 25 W dans un plasma d'azote à 100 % [57].

Afin de compléter la compréhension de l'influence de la pression partielle d'azote sur la conductivité des nitrures de carbone amorphes, Faure *et al.* ont étudié récemment pour la première fois la contribution du substrat à la conductivité des couches d'a-CN<sub>x</sub> en termes de conductivité. Dans leur travail, ils ont optimisé le dépôt de films minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>) sur verre/ITO et sur verre nu (voir **Figure 14**) à l'aide de la technique de pulvérisation cathodique



magnétron réactive en courant continu DC à une pression totale de 0,4 Pa, en utilisant différentes pressions partielles de N<sub>2</sub> allant de 3 à 30 % de la pression totale. Tous les films ont été déposés à une puissance de cible de 200 W pendant 20 min.



**Figure 14 :** Mesures de conductivité de couches minces d'a-CNx sur deux substrats différents, a) verre/ITO, b) verre nu.

Une forte diminution d'un facteur 10<sup>4</sup> a été observée lorsque la teneur en azote atomique dans le film augmente de 12 à 30% pour les couches d'a-CNx déposées sur substrat verre/ITO (**Tableau 3**). Afin d'évaluer l'influence de la contribution de l'ITO sur les mesures de conductivité, des expériences similaires ont été réalisées en suivant le même protocole : des films minces d'a-CNx ont été déposés dans ce cas directement sur des substrats de verre nu (isolant). Une tendance similaire à la décroissance de la conductivité locale a également été observée pour les films a-CNx déposés sur du verre nu à mesure que la teneur en azote atomique augmente, mais la différence de conductivité entre ces films était beaucoup moins prononcée (20 fois moins) que celle des films déposés sur substrats verre/ITO (voir **Tableau 4**).

**Tableau 3 :** Mesures de conductivités par deux techniques différentes sur des films ITO/a-CNx préparés à différentes pressions partielles en diazote.

% N	Verre/ITO/a-CNx	
	CS-AFM	Méthode 4 pointes
12	8,30 x 10 <sup>4</sup>	1502
18	4,84 x 10 <sup>4</sup>	1368
26	486	944
30	6,4	749

La plus grande gamme de conductivité observée sur les substrats verre/ITO a été attribuée à la contribution de la conductivité de la couche d'ITO. Cette différence a été justifiée par deux explications possibles. Premièrement, le courant peut traverser à la fois l'ITO et la couche d'a-CNx

dans les films déposés sur des substrats verre/ITO, alors que dans le cas des films déposés sur verre nu, la seule voie possible pour le passage du courant est la couche d'a-CN<sub>x</sub>. Deuxièmement, une telle différence pourrait provenir de la microstructure et de la composition chimique de la couche d'a-CN<sub>x</sub> qui est déposée sur ces deux substrats très différents. Ces substrats ayant des conductivités assez différentes, c'est-à-dire environ  $3.10^3 \text{ S.cm}^{-1}$  pour l'ITO à comparer au caractère isolant du verre, peuvent fortement influencer les films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sous vide principalement pendant l'étape de nucléation, comme décrit par Byers *et al.* [17], [18]. D'autre part, on remarque également que les valeurs de conductivité électrique obtenues par la méthode 4 pointes sont bien inférieures à celles obtenues par CS-AFM (AFM en mode conducteur). Les valeurs de conductivité plus élevées obtenues par CS-AFM peuvent être dues soit à la valeur donnée au rapport l/s en CS-AFM, soit à un échauffement important de la zone de contact. En conséquence, les densités de courant élevées qui le traversent et le transport d'électrons dans ces films sont activés thermiquement, produisant ainsi un décalage vers le haut des valeurs de conductivité apparente dans le cas des mesures CS-AFM [49].

**Tableau 4 :** Mesures de conductivités par deux techniques différentes sur des films verre nu/a-CN<sub>x</sub> préparés à différentes pressions partielles en diazote.

% N	Verre/a-CN <sub>x</sub>	
	CS-AFM	Méthode 4 pointes
12	$7,54 \times 10^3$	5,9
18	$5,79 \times 10^3$	5,7
26	$2,65 \times 10^3$	2,2
30	317	0,3

### 3.2.2.3. Pulvérisation cathodique hybride RF et DC (HDTMS)

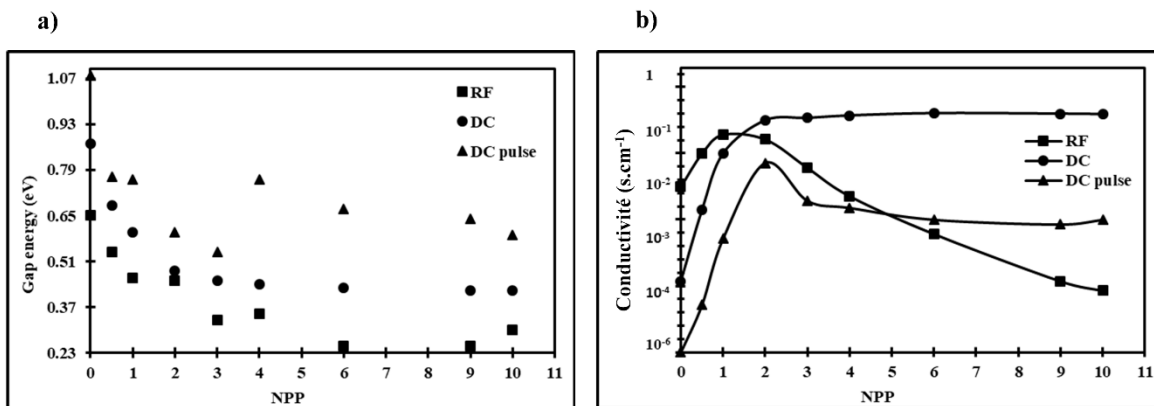
Des films minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>) peuvent être préparés à l'aide d'une technique de dépôt hybride (HDT), qui est une combinaison des techniques de pulvérisations magnétron RF et DC. En fait, Aono *et al.* [58] ont préparé des films minces d'a-CN<sub>x</sub> en utilisant la technique HDT de co-pulvérisation magnétron RF et DC ainsi qu'une cible en graphite. Le rapport d'écoulement d'azote gazeux (GFR, % N<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub>+Ar)) pendant le processus de dépôt a varié entre 0 et 99 % pour préparer des films d'a-CN<sub>x</sub> contenant diverses concentrations d'azote atomique. Comme prévu, lorsque la teneur en diazote dans le gaz de pulvérisation augmente, la

concentration en azote atomique dans les films augmente également, atteignant un maximum de 35%, tandis que la fraction de liaison  $sp^3$  C-N et les structures de terminaison révélées par spectroscopie Raman et analyse FT-IR augmente en nombre de façon remarquable. En conséquence, le gap a été élargi. Parallèlement à l'augmentation de la fraction de liaison  $sp^3$ , une augmentation des structures de liaison  $-C\equiv N$  et  $-C=N-$  a été observée dans les spectres FTIR, conduisant à une augmentation de la conductivité électrique à température ambiante de 0,19 à 4,2  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , lors de l'augmentation de la concentration en azote atomique dans les films. Il a finalement été conclu que les films de nitrure de carbone préparés par HDT possèdent des gaps plus étroits et une conductivité électrique plus élevée que ceux préparés par pulvérisation RF et DC dans des conditions similaires. Cela peut en fait être lié à la création à la fois d'un réseau graphitique remarquable et d'une concentration relativement élevée des configurations de donneurs souhaitables dans les films a-CN<sub>x</sub> produits par HDT.

#### 3.2.2.4. Comparaison entre les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique

Selon la littérature, la variété des propriétés optoélectroniques des films d'a-CN<sub>x</sub> provient des variations des paramètres de dépôt et de la technique de dépôt spécifique utilisée. Ces propriétés sont principalement régies par la teneur en azote présent dans le film, la température du substrat et l'énergie des espèces carbonées pendant le dépôt [103]. A cet effet, Alibart *et al.* [13] n'ont pas seulement étudié l'impact de l'incorporation d'azote sur les propriétés optoélectroniques, mais ils ont également utilisé différentes techniques de pulvérisation. Les techniques de pulvérisation utilisées étaient la pulvérisation magnétron à courant continu (DC), la pulvérisation magnétron pulsée à courant continu et la pulvérisation magnétron RF. Les films minces d'a-CN<sub>x</sub> préparés ont été déposés sur des substrats de verre Corning et de Si (100) non dopé à température ambiante. Pour toutes les techniques de pulvérisation appliquées, la composition du mélange gazeux (Ar/N<sub>2</sub>) a été modifiée de manière à ce que le pourcentage d'azote gazeux dans le mélange varie de 0 à 10 %, tout en maintenant la pression totale et la puissance constantes. Comme il a été constaté dans les travaux antérieurs des mêmes auteurs utilisant la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu [37], le comportement opto-électronique de toutes les séries d'échantillons peut être divisé en deux régimes différents : le « faible taux en azote », correspondant aux films ayant une teneur en azote atomique inférieure à 3% où le gap diminue et la conductivité augmente avec l'augmentation de la teneur en azote, et « le fort taux en azote » pour une teneur en

azote atomique supérieure à 3% où les films semblent être moins conducteurs avec des gaps plus larges. Cependant, en comparant les propriétés optoélectroniques des films préparés par différentes techniques de pulvérisation cathodique avec les mêmes paramètres de dépôt (voir **Figure 15**), il a été constaté que les échantillons à faible teneur en azote déposés par des techniques de dépôt douces (sputtering DC et RF) semblent fournir des films avec une conductivité plus élevée et un gap inférieur à celles des films d'a-CN<sub>x</sub> préparés par pulvérisation cathodique pulsée en courant continu. Pour une teneur en azote plus élevée, la pulvérisation cathodique en courant continu donne lieu à des films avec le gap les plus étroits et la conductivité électrique la plus élevée par rapport aux deux autres techniques. Les mêmes auteurs ont reconfirmé ces résultats en étudiant l'effet du désordre structural sur la localisation et la densité d'états (DOS) dans les mêmes films préparés en utilisant ces 3 types différents de techniques de dépôt par pulvérisation [104].



**Figure 15 :** Variations du gap, a) et b) de la conductivité), mesurés sur des films d'a-CN<sub>x</sub> produits à l'aide de trois techniques de pulvérisation (DC, RF, DC pulsé) en fonction de la pression partielle en azote (NPP).

## 4. Défis futurs et opportunités des matériaux a-CN<sub>x</sub>

Les différentes procédures expérimentales développées pour la synthèse des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) n'en sont qu'à leurs débuts. Par exemple, la majorité des voies de synthèse sont basées sur des composés coûteux ou toxiques, et les possibilités de traitement des matériaux sont encore très limitées. Ainsi, l'un des principaux défis actuels pour les chercheurs travaillant dans ce domaine est de trouver des stratégies nouvelles et évolutives pour produire ces matériaux. En ce qui concerne leur application en tant que semi-conducteurs pour le photovoltaïque, certaines performances de ces matériaux ont été prédites et simulées, mais n'ont

pas encore été pleinement explorées, ni expérimentalement ni théoriquement. Par exemple, la majorité des rapports sur les performances photo-catalytiques du nitrure de carbone se concentrent sur la séparation de l'eau et ils n'ont presque jamais étudié leurs performances dans des cellules photovoltaïques [20]. Cependant, les études expérimentales prédisent que les a-CN<sub>x</sub> peuvent jouer un rôle très important dans le développement de nouvelles jonctions dédiées au photovoltaïque, à condition que l'on veuille bien changer le regard traditionnel avec lequel on les considère.

### 4.1. Les trois générations de cellules photovoltaïques

Les dispositifs photovoltaïques sont basés sur la séparation de la charge à l'interface de deux matériaux semi-conducteurs suite à l'absorption de la lumière par l'un d'eux. Les cellules solaires disponibles dans le commerce, souvent appelées dispositifs de première et deuxième génération, utilisent des architectures à l'état solide fabriquées à partir de matériaux inorganiques (cellules cristallines, cellules en couches minces). Les principaux inconvénients de ces technologies sont les coûts de traitement élevés, l'utilisation de matériaux toxiques dans certains cas et l'incapacité de générer une source d'énergie importante et significative en raison des limites de fabrication [105]. Cependant, les dispositifs de troisième génération, qui tirent parti de films nanostructurés, de matériaux organiques, et des matériaux hybrides (organique-inorganiques) tels que les pérovskites (PSC), font l'objet de recherches intensives en vue de générer de l'énergie électrique à faible coût et à haut rendement pour une exploitation à grande échelle [106].

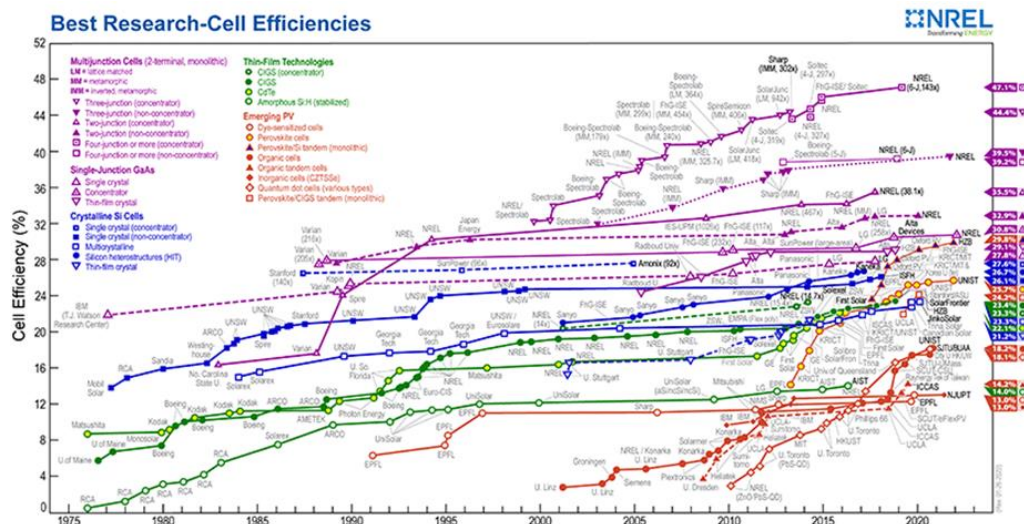


Figure 16 : Tableau tracé de 1976 à aujourd'hui des rendements de conversion les plus élevés confirmés pour les cellules photovoltaïques de recherche classées par gamme de technologies photovoltaïques [107].

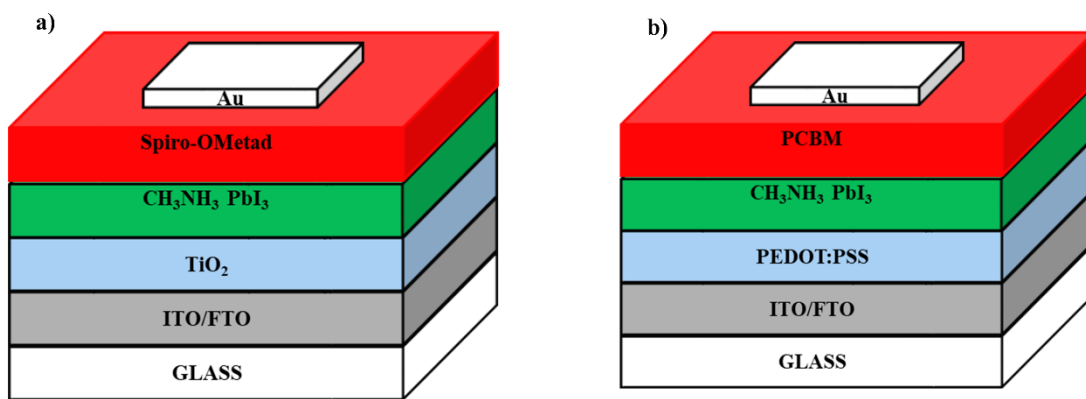
La réalisation de systèmes photovoltaïques efficaces et pratiques pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique nécessite le développement continu et la compréhension de nouveaux matériaux qui peuvent être utilisés à grande échelle, tout en restant économiquement viables. Les dispositifs photovoltaïques basés sur des pérovskites continuent de susciter un intérêt considérable en raison de l'intérêt majeur des pérovskites en tant que matériau à faible coût combiné à une fabrication à haut débit pour la production d'énergie solaire, selon le graphique du NREL montré dans la **Figure 16** [107]. Les cellules solaires à pérovskite (PSC) correspondent à un type très récent de cellules photovoltaïques [108]. Depuis leur introduction en 2009, elles ont connu un développement rapide pour fournir une efficacité de conversion de puissance (PCE) aujourd'hui très élevée et proche de 25,2 % [107], une valeur qui est comparable à celle des cellules solaires conventionnelles à base de silicium. Cela a déclenché un énorme volume d'activités de recherche dédiées aux pérovskites en général, et en particulier aux pérovskites hybrides de type halogénure de plomb méthyl-ammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), révélant des propriétés uniques.

## 4.2. Les matériaux a-CN<sub>x</sub> et le photovoltaïque : Vers l'intégration des a-CN<sub>x</sub> dans les PSCs

Avec la consommation rapide des sources d'énergie traditionnelles comme les combustibles fossiles, un besoin urgent d'explorer des sources d'énergie renouvelables, durables, efficaces et propres est apparu. L'énergie solaire est l'une des sources d'énergie renouvelables alternatives les plus prometteuses [109], et sa conversion en énergie électrique est une application incontournable pour toute famille de semi-conducteurs attractifs.

Généralement, dans une PSC efficace typique, une couche de pérovskite est prise en sandwich entre des couches de blocage de trous (HBL) / couches de transport d'électrons (ETL) et des couches de transport de trous (HTL) / couches de blocage d'électrons (EBL) qui facilitent l'extraction des excitons (paires électron-trou) générés par des photons incidents externes [110]. Cette configuration en sandwich peut adopter une structure mésoscopique ou planaire (voir **Figure 17a et b** respectivement). Bien que le matériau organique Spiro-OMeTAD ait été largement utilisé comme semi-conducteur de type p et HTL, son application est limitée en raison de son procédé de synthèse complexe, de la faible mobilité des trous au sein de ce matériau et de son coût de fabrication élevé [111]-[113]. Par conséquent, plusieurs matériaux peu coûteux, inorganiques

comme notamment CuI, CuO, CuSCN, CuI, NiO, Cu<sub>2</sub>O, MoS<sub>2</sub>, mais aussi carbonés, comme l'oxyde de graphène (GO), l'oxyde de graphène réduit (RGO) et les nanotubes de carbone (SWCNT et MWCNT), ont été étudiés comme substituts potentiels du Spiro-OMeTAD [114]-[118]. Les raisons pour lesquelles les matériaux carbonés sont des HTL attractifs sont leur faible coût, leur bonne conductivité, leurs bonnes propriétés mécaniques et une bonne adhérence aux films minces, ce qui réduit la résistance interfaciale dans des cellules solaires. En outre, leur travail de sortie proche de 5,0 eV en fait des candidats très intéressants pour jouer le rôle d'HTL dans les PSCs [119].



**Figure 17 :** Exemples d'hétérojonctions mésoscopiques (MHJ) et planaires (PHJ), a) structure n-i-p, b) structure p-i-n.

Au début de leur développement, les PSCs utilisaient un dispositif n-i-p employant un TiO<sub>2</sub> de type n, et du ZnO et de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme couche inférieure de transport d'électrons ETL. [122]-[124]. La formation de cette architecture n-i-p nécessite des processus à haute température pour garantir une qualité élevée de l'ETL. Cela augmente inévitablement les coûts de fabrication et manque de compatibilité avec les substrats flexibles. Alternativement, dans les dispositifs de structure p-i-n (inversée), le C<sub>60</sub>, le PCBM dopé à l'oxyde de graphène, et (PC<sub>61</sub>BM) ont été utilisés comme couche de transport d'électrons (ETL) [125]-[129]. Cependant, le C<sub>60</sub> et ses dérivés tels que le PCBM sont relativement chers, ont un faible coefficient d'absorption dans la région visible et un niveau LUMO relativement bas [128], [129].

Dans ce contexte, des efforts considérables ont été déployés pour trouver des alternatives à l'HTL et à l'ETL et même pour les supprimer dans les PSC [130], [131]. Hao Hu *et al.* [132] ont rapporté une cellule solaire à base de pérovskite sans HTL (pérovskite MAPbI<sub>3</sub>/ fullerène C<sub>60</sub>) avec un PCE maximum de 5,4 %. De plus, Weijun Ke *et al.* [131] ont rapporté la réalisation de



cellules solaires à pérovskite efficaces et sans ETL avec un rendement de conversion de puissance de plus de 14 %.

Comme décrit précédemment dans ce chapitre, les films de nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) sont non toxiques, respectueux de l'environnement, peu coûteux à produire et ils peuvent être facilement déposés sur une grande surface et sur différents types de substrats [57], [133]. En outre, certains films minces d'a-CN<sub>x</sub> ont présenté un comportement remarquable de semi-conducteur de type n [8], un coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible [35], une mobilité des porteurs ultra-élevée [134], ainsi que des propriétés optiques et électroniques accordables. Par conséquent, les films d'a-CN<sub>x</sub> pourraient être considérés comme l'une des familles de matériaux les plus prometteuses pour le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques [37].

Deux propriétés importantes des films d'a-CN<sub>x</sub> sont leur travail de sortie et leur énergie lacunaire compris entre (4,3-5,1) et (2,4-1,1) eV, respectivement [57], [135]. Aussi, la bande de conduction résultante de l'a-CN<sub>x</sub> est en fait très proche de 4 eV, et donc bien alignée avec l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) de la pérovskite (~3,95 eV). Ces propriétés des films d'a-CN<sub>x</sub> de type n, en font des candidats très attractifs pour les composants ETL des PSC. A notre connaissance, l'utilisation de films d'a-CN<sub>x</sub> comme ETL dans les PSCs n'a jamais été étudiée.

## 5. Conclusion

La synthèse de films de nitrure de carbone amorphe sans hydrogène (a-CN<sub>x</sub>) et des études de leurs propriétés optoélectroniques ont été menées et rapportées par différentes équipes de chercheurs utilisant diverses techniques de dépôt. La structure, la liaison et les propriétés optoélectroniques des films d'a-CN<sub>x</sub> se sont avérées fortement dépendantes de la composition du plasma et d'autres paramètres de dépôt, tels que la puissance de dépôt ou le bias appliqué à la cible, la pression partielle d'azote, la température de dépôt et la pression totale. La majorité des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sous vide qui sont décrits dans la littérature et qui présentent des propriétés semi-conductrices possèdent de faibles teneurs en azote, tandis que les films avec des teneurs en azote plus élevées possèdent principalement une conductivité plus faible et des gaps plus larges.



En outre, la synthèse de films d'a-CN<sub>x</sub> avec des propriétés intéressantes comme une faible constante diélectrique, et une photoconductivité avérée a également été rapportée. Par conséquent, les films d'a-CN<sub>x</sub> peuvent être considérés comme l'une des familles de matériaux peu coûteux et respectueux de l'environnement parmi les plus prometteurs pour une intégration dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les cellules OLED, TFT et photovoltaïques.

En fait, les films d'a-CN<sub>x</sub> semblent être des candidats potentiellement prometteurs pour des applications en dispositifs photovoltaïques, car il a été démontré qu'ils présentent des propriétés semi-conductrices. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine jusqu'à présent. Cela peut être d'abord dû à la nature amorphe des films de nitrure de carbone qui peut conduire à penser qu'il n'est pas facile d'accéder à une technique de synthèse reproductible conduisant de façon fiable à la même structure et aux mêmes propriétés optoélectroniques. De plus, de nombreuses études ont réussi à synthétiser des films d'a-CN<sub>x</sub> avec un comportement photoconducteur, mais de très rares études ont pu transformer ce comportement photoconducteur en un comportement photovoltaïque. Dans cet optique, la principale difficulté est de trouver un bon candidat semi-conducteur de type p pour former avec a-CN<sub>x</sub> un nouveau type de jonction autre que celle impliquant un polymère conducteur électronique qui a été rapportée récemment dans la littérature [135].

Sur la base de ces nombreuses constatations fondées sur des études peu nombreuses, assez éparses et peu comparables, il nous est apparu que des efforts importants sont encore nécessaires pour que l'évolution du comportement opto-électronique de ces matériaux en fonction des paramètres de dépôt soient pleinement explorée et davantage comprise. Pour cette raison, nous avons choisi dans un premier temps de combler cette lacune dans le cas de films d'a-CN<sub>x</sub> synthétisés par pulvérisation réactive cathodique DC en nous focalisant sur les principaux paramètres de dépôt que sont la pression partielle en azote, la puissance de cible, et la pression totale. Cette étude est rapportée dans le chapitre III.

Après tout ce qui a été discuté concernant les propriétés opto-électroniques remarquables, attendues ou démontrées, des nitrures de carbone amorphes, il est désormais très important de se concentrer sur leur capacité à produire des comportements photovoltaïques, après intégration dans des cellules solaires, afin qu'une nouvelle génération de dispositifs photovoltaïques à base de nitrure de carbone amorphe puisse voir le jour. Pour répondre à cet objectif, nous avons choisi

d'associer des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> à la célèbre pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> afin de développer un nouveau type de PSC. Pour cela, nous avons importé au préalable une méthode de synthèse hybride, électrochimique et chimique, et encore peu utilisée dans la littérature à ce jour, de cette pérovskite et nous l'avons développée de façon à pouvoir accéder à des pérovskites CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> présentant différentes concentrations de porteurs, comme cela est exposé dans le chapitre IV de ce manuscrit. Enfin, la première intégration d'une couche mince d'a-CN<sub>x</sub> dans une PSC comprenant la pérovskite mentionnée ci-dessus est rapportée dans le chapitre V qui décrit également la méthode d'élaboration, l'architecture et les performances de la cellule solaire ainsi conçue. Les conclusions et perspectives de ce travail sont exposées dans la dernière partie de ce manuscrit.

## Références

- [1] « Liu and Cohen - 1989 - Prediction of New Low Compressibility Solids.pdf ».
- [2] J. Robertson et C. A. Davis, « Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon », *Diamond and Related Materials*, vol.4, no4, p.441-444, avr.1995.
- [3] A. Zambon, « Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique : lien structure-propriétés », p. 226.
- [4] W. Rüdorff, « Graphite Intercalation Compounds », in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol.1, Elsevier, 1959, p.223-266.
- [5] J. Robertson et E. P. O'Reilly, « Electronic and atomic structure of amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol.35, no 6, p.2946-2957, févr.1987.
- [6] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol.37, no 4-6, p.129-281, mai2002.
- [7] R. L. McCreery, « Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry », *Chem. Rev.*, vol. 108, no 7, p. 2646-2687.
- [8] J. C. Byers, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Pailleret, et O. A. Semenikhin, « Photocurrent Generation in Carbon Nitride and Carbon Nitride/Conjugated Polymer Composites », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no 9, p. 4579-4587, sept. 2012.
- [9] D. S. Galeano-Osorio, S. Vargas, R. Ospina-Ospina, E. Restrepo-Para, et P. J. Arango, « Carbon nitride films grown by cathodic vacuum arc for hemocompatibility applications », *DYNA*, vol. 81, no 186, p. 94, août 2014.
- [10] S. R. P. Silva, B. Rafferty, G. A. J. Amaratunga, J. Schwan, D. F. Franceschini, et L. M. Brown, « Nitrogenated amorphous carbon as a semiconductor », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, no3-5, p. 401-404, avr. 1996.
- [11] F. Alibert, M. Lejeune, K. Zellama, et M. Benlahsen, « Effect of nitrogen on the optoelectronic properties of a highly sp<sup>2</sup>-rich amorphous carbon nitride films », *Diamond and Related Materials*, vol. 20, no3, p. 409-412, mars 2011.
- [12] S. Peponas, M. Guedda, et M. Benlahsen, « On the post-contamination effect on the delamination of sputtered amorphous carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 146, no1-2, p. 78-82, avr. 2008.
- [13] F. Alibert et al. « Comparison and semiconductor properties of nitrogen doped carbon thin films grown by different techniques », *Applied Surface Science*, vol. 254, no17, p. 5564-5568, juin 2008.
- [14] D. C. Cameron, « Optical and electronic properties of carbon nitride », *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, p. 245-250, juin 2003.
- [15] N. E. Derradji, M. L. Mahdjoubi, H. Belkhir, N. Mumumbila, B. Angleraud, et P. Y. Tessier, « Nitrogen effect on the electrical properties of CN<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 482, no1-2, p. 258-263, juin 2005.
- [16] F. Alibert, O. Durand Drouhin, C. Debiemme-Chouvy, et M. Benlahsen, « Relationship between the structure and the optical and electrical properties of reactively sputtered carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 145, no7-8, p. 392-396, févr. 2008.
- [17] A. Y. Liu et M. L. Cohen, « Prediction of New Low Compressibility Solids », *Science*, vol. 245, no 4920, p. 841-842, août 1989.
- [18] Y. Taki, T. Kitagawa, et O. Takai, « Shielded arc ion plating and structural characterization of amorphous carbon nitride thin films », *Thin Solid Films*, vol. 304, no 1-2, p. 183-190, juill. 1997.

- [19] C. Niu, Y. Z. Lu, et C. M. Lieber, « Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride », *Science*, vol. 261, no 5119, p. 334-337, juill. 1993.
- [20] N. López-Salas et J. Albero, « C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: New Carbon Nitride Organic Photocatalysts », *Front. Mater.*, vol. 8, p. 772200, déc. 2021.
- [21] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, et J. Robertson, « Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 67, no 15, p. 155306, avr. 2003.
- [22] T. Katsuno, S. Nitta, D. Ohsawa, et Y. Sato, « Detection of heavy ions for cancer therapy using amorphous carbon nitride a-CN<sub>x</sub> films prepared by a nitrogen radical sputter method », *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no 3-7, p. 672-676, mars 2003.
- [23] T. Katsuno, S. Nitta, H. Habuchi, V. Stolojan, et S. R. P. Silva, « Highly photoconductive amorphous carbon nitride films prepared by cyclic nitrogen radical sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no 14, p. 2803-2805, oct. 2004.
- [24] A. A. Voevodin, J. G. Jones, J. S. Zabinski, Zs. Czigány, et L. Hultman, « Growth and structure of fullerene-like CN<sub>x</sub> thin films produced by pulsed laser ablation of graphite in nitrogen », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no 9, p. 4980-4988, nov. 2002.
- [25] S. Kumar, K. S. A. Butcher, et T. L. Tansley, « X-ray photoelectron spectroscopy characterization of radio frequency reactively sputtered carbon nitride thin films », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, no 5, p. 2687-2692, sept. 1996.
- [26] W. T. Zheng et al. « Reactive magnetron sputter deposited CN<sub>x</sub> : Effects of N<sub>2</sub> pressure and growth temperature on film composition, bonding, and microstructure », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, no 5, p. 2696-2701, sept. 1996.
- [27] M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, S. Charvet, A. Grosman, C. Ortega, et M. Benlahsen, « Correlation between plasma parameters, microstructure and optical properties of sputtering magnetron CN<sub>x</sub> films », *Thin Solid Films*, vol. 444, no 1-2, p. 1-8, nov. 2003.
- [28] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no 1824, p. 2477-2512, nov. 2004.
- [29] M. Aono et N. Tamura, « Electrical Properties of Amorphous Carbon Nitride Thin Films for Pressure Sensor Applications », in *Carbon-related Materials in Recognition of Nobel Lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE*, S. Kaneko, P. Mele, T. Endo, T. Tsuchiya, K. Tanaka, M. Yoshimura, et D. Hui, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 261-275.
- [30] N. Tamura, M. Aono, H. Kishimura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Effects of thermal history on the electrical properties of amorphous carbon nitride films prepared by reactive sputtering », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no 11S, p. 11RA09, nov. 2014.
- [31] K. Kayed, « The optical band gap in amorphous carbon nitride thin films: Effect of sp<sup>2</sup> hybridized C atoms configurations », *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 27, no 10, p. 796-802, oct. 2019.
- [32] J. Zemek, A. Luches, G. Leggieri, A. Fejfar, et M. Trchová, « Characterization of carbon nitride films prepared by laser reactive ablation deposition », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 76, p. 747-752, déc. 1995.
- [33] S. Vepřek, « The search for novel, superhard materials », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no 5, p. 2401-2420, sept. 1999.

- [34] A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, et S. Charvet, « Elaboration and electrochemical characterization of nitrogenated amorphous carbon films », *Electrochemistry Communications*, vol. 6, no 3, p. 245-248, mars 2004.
- [35] M. Friedrich, Th. Welzel, R. Rochotzki, H. Kupfer, et D. R. T. Zahn, « Optical properties of nitrogen-rich carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, no 1, p. 33-40, janv. 1997.
- [36] Y. Ye et L. Dai, « Graphene-based Schottky junction solar cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no 46, p. 24224, 2012.
- [37] F. Alibart, O. Durand Drouhin, M. Lejeune, M. Benlahsen, S. E. Rodil, et E. Camps, « Evolution of the opto-electronic properties of amorphous carbon films as a function of nitrogen incorporation », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no 6, p. 925-930, juin 2008.
- [38] K. J. Boyd et al. « Formation of C–N thin films by ion beam deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 13, no 4, p. 2110-2122, juill. 1995.
- [39] E. Cappelli et al. « Carbon nitride films by RF plasma assisted PLD: Spectroscopic and electronic analysis », *Applied Surface Science*, vol. 257, no 12, p. 5175-5180, avr. 2011.
- [40] T. Palomäki et al, « Electron transport determines the electrochemical properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) thin films », *Electrochimica Acta*, vol. 225, p. 1-10, janv. 2017.
- [41] K. Tkacz-Śmiech, K. Koper, A. Mikuła, B. Sahraoui, et J. Jaglarz, « Structural and optical characterization of carbon nitride layers deposited by plasma assisted chemical vapor deposition at various conditions », *Thin Solid Films*, vol. 646, p. 28-35, janv. 2018.
- [42] S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, et W. I. Milne, « Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no 10, p. 5425-5430, mai 2001.
- [43] S. Bhattacharyya, K. Walzer, M. Hietschold, et F. Richter, « Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon films: Scanning tunneling spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no 3, p. 1619, 2001.
- [44] Y. Aoi, K. Ono, et E. Kamijo, « Preparation of amorphous CN<sub>x</sub> thin films by pulsed laser deposition using a radio frequency radical beam source », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no 4, p. 2318-2322, août 1999.
- [45] S. R. P. Silva et al, « Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films », *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no 6, p. 2626-2634, mars 1997.
- [46] J. G. Lee et S. P. Lee, « Impedance characteristics of carbon nitride films for humidity sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 117, no 2, p. 437-441, oct. 2006.
- [47] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, H. Cachet, et C. Deslouis, « On the relation between microstructure and electrochemical reactivity of sputtered amorphous carbon nitride electrodes », *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no 4-7, p. 1378-1382, avr. 2007.
- [48] X. Li, Y. Wang, L. Kang, M. Zhu, et B. Dai, « A novel, non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination », *Journal of Catalysis*, vol. 311, p. 288-294, mars 2014.
- [49] M. Marton et al. « Study of adhesion of carbon nitride thin films on medical alloy substrates », *Vacuum*, vol. 84, no 1, p. 65-67, août 2009.
- [50] M. Marton et al, « Electrochemical corrosion behavior of amorphous carbon nitride thin films », *Vacuum*, vol. 86, no 6, p. 696-698, janv. 2012.

- [51] C. A. Love, R. B. Cook, T. J. Harvey, P. A. Dearnley, et R. J. K. Wood, « Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review », *Tribology International*, vol. 63, p. 141-150, juill. 2013.
- [52] M. Othman et al, « Effects of rf power on the structural properties of carbon nitride thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 519, no 15, p. 4981-4986, mai 2011.
- [53] R. Ritikos, M. Othman, et S. Abdul Rahman, « Effects of applied radio frequency power on low-temperature catalytic-free nanostructured carbon nitride films by rf PECVD », *Appl. Phys. A*, vol. 122, no 6, p. 585, juin 2016.
- [54] X. Zheng, F. Yang, L. Chen, Z. Chen, R. Song, et X. Zhang, « Microstructure and mechanical properties of a-CN<sub>x</sub> films prepared by bias voltage assisted PLD with carbon nitride target », *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, p. 716-721, nov. 2014.
- [55] S. C. Ray, W. Mbiombi, et P. Papakonstantinou, « Electrical and electronic properties of nitrogen doped amorphous carbon (a-CN<sub>x</sub>) thin films », *Current Applied Physics*, vol. 14, no 12, p. 1845-1848, déc. 2014.
- [56] K. Zhou, P. Ke, X. Li, Y. Zou, et A. Wang, « Microstructure and electrochemical properties of nitrogen-doped DLC films deposited by PECVD technique », *Applied Surface Science*, vol. 329, p. 281-286, févr. 2015.
- [57] Joshua C. Byers, C. Deslouis, A. Pailleret, et O. A. Semenikhin, « Sustained Photovoltaic Effect from Nitrogen Rich Carbon Nitride (CN<sub>x</sub>) Prepared by Reactive Magnetron Sputtering », *Russ J Electrochem*, vol. 56, no 10, p. 859-867, oct. 2020.
- [58] M. Aono, T. Takeno, et T. Takagi, « Structural, electrical, and optical properties of amorphous carbon nitride films prepared using a hybrid deposition technique », *Diamond and Related Materials*, vol. 63, p. 120-124, mars 2016.
- [59] A. R., A. N.F.H, P. N., et Z. Z., « Characterization of a-CN<sub>x</sub> Thin Films Prepared by RF-PECVD Technique for Humidity Sensor », *JSM*, vol. 46, no 3, p. 509-514, mars 2017.
- [60] N. Purhanudin et R. Awang, « Formation of chemical bonds and morphological studies of a-CN<sub>x</sub> : Effects of PECVD deposition pressure », *Selangor, Malaysia*, 2016, p. 040018.
- [61] M. F. Simoyi, E. Falkenstein, K. Van Dyke, K. P. Blemings, et H. Klandorf, « Allantoin, the oxidation product of uric acid is present in chicken and turkey plasma », *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, vol. 135, no 2, p. 325-335, juin 2003.
- [62] J. C. Byers, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Pailleret, et O. A. Semenikhin, « Photocurrent Generation in Carbon Nitride and Carbon Nitride/Conjugated Polymer Composites », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no 9, p. 4579-4587, sept. 2012.
- [63] S. L. Sung, C. H. Tseng, F. K. Chiang, X. J. Guo, X. W. Liu, et H. C. Shih, « A novel approach to the formation of amorphous carbon nitride film on silicon by ECR-CVD », *Thin Solid Films*, vol. 340, no 1-2, p. 169-174, févr. 1999.
- [64] S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay, A. N. Banerjee, et S. K. Nandy, « Synthesis and optical characterization of amorphous carbon nitride thin films by hot filament assisted RF plasma CVD », *Vacuum*, vol. 69, no 4, p. 495-500, janv. 2003.
- [65] Y. Hayashi et al, « Spectroscopic properties of nitrogen doped hydrogenated amorphous carbon films grown by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no 12, p. 7924-7931, juin 2001.



- [66] W. Zhang, Y. Xia, J. Ju, L. Wang, Z. Fang, et M. Zhang, « Electrical conductivity of nitride carbon films with different nitrogen content », *Solid State Communications*, vol. 126, no 3, p. 163-166, avr. 2003.
- [67] S. Logothetidis, H. Lefakis, et M. Gioti, « Carbon nitride thin films prepared by reactive r.f. Magnetron sputtering », *Carbon*, vol. 36, no 5-6, p. 757-760, 1998.
- [68] C.-C. Lai et al. « Synthesis and characterization of Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 595, p. 142-147, nov. 2015.
- [69] C. N. Afonso et J. Gonzalo, « Pulsed laser deposition of thin films for optical applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 116, no 1-4, p. 404-409, août 1996.
- [70] B. Khadro et al. « Electrochemical performances of B doped and undoped diamond-like carbon (DLC) films deposited by femtosecond pulsed laser ablation for heavy metal detection using square wave anodic stripping voltammetric (SWASV) technique », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 155, no 1, p. 120-125, juill. 2011.
- [71] A. Sbartai et al. « Electrochemical Boron-Doped Diamond Film Microcells Micromachined with Femtosecond Laser: Application to the Determination of Water Framework Directive Metals », *Anal. Chem.*, vol. 84, no 11, p. 4805-4811, juin 2012.
- [72] P. Fortgang et al. « Robust Electrografting on Self-Organized 3D Graphene Electrodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no 2, p. 1424-1433, janv. 2016.
- [73] R. Eason, Éd. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [74] Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, R. Clarke, X. Pan, et P. P. Pronko, « Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas », *Applied Surface Science*, vol. 154-155, p. 165-171, févr. 2000.
- [75] J. Bulíř, M. Jelínek, V. Vorlíček, J. Zemek, et V. Peřina, « Study of nitrogen pressure effect on the laser-deposited amorphous carbon films », *Thin Solid Films*, vol. 292, no 1-2, p. 318-323, janv. 1997.
- [76] Y. Aoi, K. Sakurada, et E. Kamijo, « Pulsed laser deposition of amorphous carbon nitride thin films and their electrical properties », *Appl. Phys. A*, vol. 79, no 4-6, p. 1533-1536, sept. 2004.
- [77] E. Cappelli, D. M. Trucchi, S. Kaciulis, S. Orlando, A. Zanza, et A. Mezzi, « Effect of deposition temperature on chemical composition and electronic properties of amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) thin films grown by plasma assisted pulsed laser deposition », *Thin Solid Films*, vol. 519, no 12, p. 4059-4063, avr. 2011.
- [78] C. Maddi et al. « Structure, electrochemical properties and functionalization of amorphous CN films deposited by femtosecond pulsed laser ablation », *Diamond and Related Materials*, vol. 65, p. 17-25, mai 2016.
- [79] O. A. Streletskiy, I. A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak, et S. V. Dvoryak, « Electrical conductivity and structural properties of a-C:N films deposited by ion-assisted pulse-arc sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 701, p. 137948, mai 2020.
- [80] M. Aono et S. Nitta, « High resistivity and low dielectric constant amorphous carbon nitride films: application to low-k materials for ULSI », *Diamond and Related Materials*, vol. 11, no 3-6, p. 1219-1222, mars 2002.
- [81] A. Goldbourt, S. Vega, T. Gullion, et A. J. Vega, « Interatomic Distance Measurement in Solid-State NMR between a Spin- 1 / 2 and a Spin- 5 / 2 Using a Universal REAPDOR Curve », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no 37, p. 11194-11195, sept. 2003.

- [82] M. A. Monclus, D. C. Cameron, R. Barklie, et M. Collins, « Electrical properties of reactively sputtered carbon nitride films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 54-58, sept. 1999.
- [83] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, et H. Cachet, « Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering » *Thin Solid Films*, vol. 482, no 1-2, p. 41-44, juin 2005.
- et T. Katsuno, « Optical properties of amorphous carbon nitride films with high nitrogen content », *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no 4-7, p. 1340-1342, avr. 2007.
- [85] T. Soga et N. Kishi, « Improved photovoltaic properties of amorphous carbon/fullerene junction by nitrogen doping », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, no 7, p. 6628-6632, avr. 2019.
- [86] P. Stumm, D. A. Drabold, et P. A. Fedders, « Defects, doping, and conduction mechanisms in nitrogen-doped tetrahedral amorphous carbon », *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no 3, p. 1289-1295, févr. 1997.
- [87] F. Alibart, S. Peponas, S. Charvet, et M. Benlahsen, « The effect of the terminating bonds on the electronic properties of sputtered carbon nitride thin films », *Thin Solid Films*, vol. 519, no 10, p. 3430-3436, mars 2011.
- [88] N. Hellgren, « Effect of chemical sputtering on the growth and structural evolution of magnetron sputtered CN<sub>x</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 382, no 1-2, p. 146-152, févr. 2001.
- [89] J. Neidhardt, L. Hultman, B. Abendroth, R. Gago, et W. Möller, « Diagnostics of a N<sub>2</sub>/Ar direct current magnetron discharge for reactive sputter deposition of fullerene-like carbon nitride thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no 11, p. 7059-7066, déc. 2003.
- [90] S. Peponas, M. Lejeune, S. Charvet, M. Guedda, et M. Benlahsen, « Effect of the deposition gas pressure on the structure and mechanical stability of sputtered amorphous carbon nitride films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 212, p. 229-233, nov. 2012.
- [91] M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama, et M. Benlahsen, « Structure and optical properties of carbon nitride films deposited by magnetron sputtering », *Solid State Communications*, vol. 120, no 9-10, p. 337-342, nov. 2001.
- [92] G. Lazar, M. Clin, S. Charvet, M. Therasse, C. Godet, et K. Zellama, « Effect of the RF power and deposition temperature on the electrical and vibrational properties of carbon nitride films », *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no 2, p. 201-207, févr. 2003.
- [93] C. Iwasaki, M. Aono, N. Tamura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Fabrication of Graded Band Gap Amorphous Carbon Nitride Thin Films for New Generation Photovoltaic Applications », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 10NE26, oct. 2012.
- [94] N. Tamura, M. Aono, T. Harata, H. Kishimura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « DC electrical conductivity study of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF magnetron sputtering », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no 2S, p. 02BC03, févr. 2014.
- [95] S. Ishii, M. Terauchi, Y. Sato, N. Tamura, M. Aono, et H. Abe, « Soft X-ray emission spectroscopy study of characteristic bonding states and its distribution of amorphous carbon-nitride (a-CN<sub>x</sub>) films », *Microscopy*, vol. 67, no 4, p. 244-249, août 2018.
- [96] J. M. Méndez, A. Gaona-Couto, S. Muhl, et S. Jiménez-Sandoval, « Vibrational and optical properties of carbon nitride films prepared by reactive magnetron sputtering », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, no 26, p. 5225-5235, juill. 1999.



- [97] J. Q. Wu, X. C. Wang, E. Y. Jiang, et H. L. Bai, « Microstructure, optical and electrical properties of nitrogen doped sp<sup>2</sup>-rich a-C thin films grown by facing-target magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 255, no 23, p. 9498-9503, sept. 2009.
- [98] J. Hernández-Torres et al. « Photoluminescence and Raman Spectroscopy Studies of Carbon Nitride Films », *Journal of Spectroscopy*, vol. 2016, p. 1-8, 2016.
- [99] J. A. Behan et al. « Combined Optoelectronic and Electrochemical Study of Nitrogenated Carbon Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no 12, p. 6596-6604, mars 2017.
- [100] L. Lai et al. « Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no 7, p. 7936, 2012.
- [101] X. Shi, H. Fu, J. R. Shi, L. K. Cheah, B. K. Tay, et P. Hui, « Electronic transport properties of nitrogen doped amorphous carbon films deposited by the filtered cathodic vacuum arc technique », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 10, no 41, p. 9293-9302, oct. 1998.
- [102] S. E. Rodil, S. Muhl, S. Maca, et A. C. Ferrari, « Optical gap in carbon nitride films », *Thin Solid Films*, vol. 433, no 1-2, p. 119-125, juin 2003.
- [103] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Hellgren, H. Sjöström, et J.-E. Sundgren, « Fullerene-like Carbon Nitride: A Resilient Coating Material », *MRS Bull.*, vol. 28, no 3, p. 194-202, mars 2003.
- [104] F. Alibart, M. Lejeune, O. Durand Drouhin, K. Zellama, et M. Benlahsen, « Influence of disorder on localization and density of states in amorphous carbon nitride thin films systems rich in  $\pi$ -bonded carbon atoms », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no 5, p. 053504, sept. 2010.
- [105] K. Zweibel, « The Impact of Tellurium Supply on Cadmium Telluride Photovoltaics », *Science*, vol. 328, no 5979, p. 699-701, mai 2010.
- [106] P. V. Kamat, « Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no 7, p. 2834-2860, févr. 2007.
- [107] « Best Research-Cell Efficiency Chart ». Consulté le: 2 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/best-research-cell-efficiencies-rev220126.png>
- [108] L. P. Lekesi, L. F. Koao, S. V. Motloung, T. E. Motaung, et T. Malevu, « Developments on Perovskite Solar Cells (PSCs): A Critical Review », *Applied Sciences*, vol. 12, no 2, p. 672, janv. 2022.
- [109] S. Khalid, M. Sultan, E. Ahmed, et W. Ahmed, « Third-generation solar cells », in *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy*, Elsevier, 2021, p. 3-35.
- [110] N. Tessler et Y. Vaynzof, « Preventing Hysteresis in Perovskite Solar Cells by Undoped Charge Blocking Layers », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no 2, p. 676-683, févr. 2018.
- [111] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, et M. D. McGehee, « Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI) 2 in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no 31, p. 10996-11001, août 2014.
- [112] Q. Jiang et al. « Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells », *Nat. Photonics*, vol. 13, no 7, p. 460-466, juill. 2019.
- [113] Y. Wang et al. « Thermodynamically stabilized  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> -based perovskite solar cells with efficiencies >18% », *Science*, vol. 365, no 6453, p. 591-595, août 2019.
- [114] D. Kang et N. Park, « On the Current-Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis », *Adv. Mater.*, vol. 31, no 34, p. 1805214, août 2019.

- [115] C. Zuo et L. Ding, « Solution-Processed Cu<sub>2</sub>O and CuO as Hole Transport Materials for Efficient Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 11, no 41, p. 5528-5532, nov. 2015.
- [116] S. Pitchaiya et al « A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no 1, p. 2526-2557, janv. 2020.
- [117] S. Kohnehpoushi, P. Nazari, B. A. Nejang, et M. Eskandari, « MoS<sub>2</sub> : a two-dimensional hole-transporting material for high-efficiency, low-cost perovskite solar cells », *Nanotechnology*, vol. 29, no 20, p. 205201, mai 2018.
- [118] Y. Yang et al. « An all-carbon counter electrode for highly efficient hole-conductor-free organo-metal perovskite solar cells », *RSC Adv.*, vol. 4, no 95, p. 52825-52830, oct. 2014.
- [119] Z. Wei, H. Chen, K. Yan, et S. Yang, « Inkjet Printing and Instant Chemical Transformation of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /Nanocarbon Electrode and Interface for Planar Perovskite Solar Cells », *Angew. Chem.*, vol. 126, no 48, p. 13455-13459, nov. 2014.
- [120] J. Burschka et al. « Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells », *Nature*, vol. 499, no 7458, p. 316-319, juill. 2013.
- [121] H.-S. Kim et al. « Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% », *Sci Rep*, vol. 2, no 1, p. 591, déc. 2012.
- [122] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, et H. J. Snaith, « Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites », *Science*, vol. 338, no 6107, p. 643-647, nov. 2012.
- [123] J. Xu et al. « Perovskite–fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes », *Nat Commun*, vol. 6, no 1, p. 7081, nov. 2015.
- [124] P.-W. Liang, C.-C. Chueh, S. T. Williams, et A. K.-Y. Jen, « Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no 10, p. 1402321, mai 2015.
- [125] G. Kakavelakis et al. « Efficient and Highly Air Stable Planar Inverted Perovskite Solar Cells with Reduced Graphene Oxide Doped PCBM Electron Transporting Layer », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no 7, p. 1602120, avr. 2017.
- [126] J.-Y. Jeng et al. « CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 25, no 27, p. 3727-3732, juill. 2013.
- [127] S. Sun et al. « The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no 1, p. 399-407, 2014.
- [128] K. Jiang et al. « A perylene diimide-based electron transport layer enabling efficient inverted perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no 35, p. 16868-16873, 2018.
- [129] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, et Y. Li, « Indene–C<sub>60</sub> Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no 4, p. 1377-1382, févr. 2010.
- [130] A. Mei et al. « A hole-conductor–free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability », *Science*, vol. 345, no 6194, p. 295-298, juill. 2014.
- [131] W. Ke et al. « Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells », *Nat Commun*, vol. 6, no 1, p. 6700, nov. 2015.
- [132] H. Hu et al. « Vapour-based processing of hole-conductor-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/C<sub>60</sub> fullerene planar solar cells », *RSC Adv.*, vol. 4, no 55, p. 28964-28967, 2014.

- [133] Y. Miyake, G. Seo, K. Matsushashi, N. Takada, et K. Kanai, « Synthesis of carbon nitride oligomer as a precursor of melon with improved fluorescence quantum yield », *Mater. Adv.*, vol. 2, no 18, p. 6083-6093, 2021.
- [134] K. I. Bolotin et al. « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Communications*, vol. 146, no 9-10, p. 351-355, juin 2008.
- [135] J. Byers, « Carbon Nitride and Conjugated Polymer Composite Materials », p. 208.

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone [1].	8
<b>Figure 2</b> : Structure du diamant.	10
<b>Figure 3</b> : Structure du graphite.	11
<b>Figure 4</b> : Diagramme de phase ternaire pour les carbones amorphes hydrogénés et non hydrogénés.	13
<b>Figure 5</b> : Diagrammes de phase ternaires des films de nitrure de carbone amorphe hydrogénés (à droite) et non hydrogénés (à gauche).	18
<b>Figure 6</b> : Configurations de liaison possibles entre le carbone et l'azote dans des films a-CN <sub>x</sub> . Les lignes représentent les liaisons, les points représentent les électrons non appariés et deux points représentent les paires isolées.	20
<b>Figure 7</b> : Principe du dépôt par pulsation laser PLD.	24
<b>Figure 8</b> : Principe de fonctionnement de la technique de pulvérisation cathodique magnétron.	27
<b>Figure 9</b> : a) Structure photovoltaïque d'une jonction p-n à base de carbone amorphe, b) les propriétés photovoltaïques en fonction de pourcentage d'azote [85].	30
<b>Figure 10</b> : Energie gap et conductivité en fonction de la pression du gaz de dépôt (P <sub>w</sub> ) à une pression partielle de diazote de 3%, et une puissance RF de 150 W.	31
<b>Figure 11</b> : Architecture des différentes jonctions étudiées par Byers et al.[63], a) et b) représentent les jonctions étudiées en solution, c) et d) représentent respectivement des jonctions Schottky et p-n étudiées à l'état solide.	35
<b>Figure 12</b> : a) Conductivité des films d'a-CN <sub>x</sub> en fonction de la teneur en N <sub>2</sub> dans le mélange gazeux pour les films préparés avec une puissance de dépôt de 25 W (1), 50 W (2), 100 W (3) pendant le dépôt. b) Caractéristiques J-V permettant d'évaluer la conductivité dans l'obscurité (courbe 1) et la photoconductivité (courbe 2) pour ITO/a-CN <sub>x</sub> /Au, (a-CN <sub>x</sub> a été préparé à 100 W et 50% N <sub>2</sub> ) [62].	36

**Figure 13** : Courbes J-V de films d'a-CN<sub>x</sub> préparés avec une puissance de dépôt de 25 W à une pression totale de 1 Pa et de teneur en azote de 100% N<sub>2</sub> a) dans l'obscurité et b) sous illumination, c) schéma représentant la jonction étudiée, d) diagramme de bande schématique pour le dispositif étudié indiquant les positions des niveaux d'énergie, e) Courbes courant-tension sous illumination (courbe 1) et dans l'obscurité (courbe 2) d'un film d'a-CN<sub>x</sub> recuit thermiquement, préparé en utilisant une puissance de dépôt de 25 W dans un plasma d'azote à 100 % [57]..... 38

**Figure 14** : Mesures de conductivité de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> sur deux substrats différents, a) verre/ITO, b) verre nu. .... 39

**Figure 15** : Variations du gap, a), et b) de la conductivité), mesurés sur des films d'a-CN<sub>x</sub> produits à l'aide de trois techniques de pulvérisation (DC, RF, DC pulsé) en fonction de la pression partielle en azote (NPP). .... 42

**Figure 16** : Tableau tracé de 1976 à aujourd'hui des rendements de conversion les plus élevés confirmés pour les cellules photovoltaïques de recherche classées par gamme de technologies photovoltaïques [107]. .... 43

**Figure 17** : Exemples d'hétérojonctions mésoscopiques (MHJ) et planaires (PHJ), a) structure n-i-p, b) structure p-i-n. .... 45

## Liste des tableaux

**Tableau 1** : Exemples d'hybridations du carbone. .... 9

**Tableau 2** : Les différences entre la pulvérisation RF et DC..... 28

**Tableau 3** : Mesures de conductivités par deux techniques différentes sur des films ITO/a-CN<sub>x</sub> préparés à différentes pressions partielles en diazote. .... 39

**Tableau 4** : Mesures de conductivités par deux techniques différentes sur des films verre nu/a-CN<sub>x</sub> préparés à différentes pressions partielles en diazote..... 40



---

# Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation

---

## Sommaire

1. Méthodes d'élaboration des couches minces et des jonctions étudiées _____	63
1.1. Substrats _____	63
1.2. Dépôt d'a-CN <sub>x</sub> par Pulvérisation Cathodique Magnétron Réactif sous courant continu (DCMS) _____	64
1.2.1. Chambre du dépôt _____	64
1.2.2. Procédure de dépôt d'a-CN <sub>x</sub> _____	64
1.2.3. Balayage des paramètres de dépôt _____	66
1.3. Stockage des échantillons _____	67
1.4. Elaboration des films minces de pérovskite (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) _____	68
1.4.1. Electrodeposition de dioxyde de plomb (PbO <sub>2</sub> ) _____	68
1.4.1.1. La chronopotentiométrie (CP) _____	69
1.4.2. Conversion du dioxyde de plomb en iodure de Plomb(II) (PbI <sub>2</sub> ) _____	70
1.4.3. Conversion de l'iodure de plomb en pérovskite (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> ) _____	71
1.4.3.1. Synthèse de l'iodure de méthylammonium (MAI) _____	71
1.4.3.2. Conversion de PbI <sub>2</sub> en CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> _____	71
1.5. Elaborations de jonctions Schottky et p-n _____	72
1.5.1. Evaporation thermique _____	73
1.5.2. Contact Métal / Semi-conducteur _____	75
1.5.2.1. Contact Schottky-Barrière de Schottky _____	75
1.5.2.2. Contact ohmique _____	77

1.5.3. Jonction p-n _____	78
2. Techniques de caractérisations chimiques, structurales et optoélectroniques ____	79
2.1. Caractérisations chimiques quantitatives _____	79
2.1.1. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) _____	80
2.1.2. Analyse de réaction nucléaire (NRA) _____	81
2.1.3. Analyse de détection de recul élastique (ERDA) _____	81
2.1.4. Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDS) _____	82
2.2. Caractérisations structurales _____	82
2.2.1. Spectroscopie Raman _____	82
2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) _____	86
2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) _____	87
2.2.4. Analyse par diffraction des rayons X: DRX _____	88
2.3. Caractérisation optoélectroniques, photovoltaïques et électrochimiques ____	89
2.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible _____	89
2.3.2. Mesures des conductivités à 4 pointes _____	89
2.3.3. Caractéristiques photovoltaïques _____	90
2.3.3.1. Caractéristiques courant-tension (I-V) _____	90
2.3.3.2. Courant de court-circuit (ISC) _____	92
2.3.3.3. Tension de circuit ouvert VOC _____	92
2.3.3.4. Facteur de forme FF _____	93
2.3.3.5. Rendement de conversion d'énergie $\eta$ _____	93
2.3.3.6. Rendement quantique externe <i>EQE</i> _____	93
2.3.4. Caractéristiques électrochimiques : les tracés de Mott-Schottky _____	95
3. Aperçu sur le logiciel de simulation SCAPS-1D _____	97
3.1. Introduction au logiciel SCAPS-1D _____	97
3.2. Menu et fonctions principaux _____	98
3.2.1. Définition de la structure de la cellule solaire à simuler _____	98
3.2.2. Définition des conditions de simulation _____	100
3.2.3. Définitions des défauts et recombinaisons _____	100

3.2.4. Equations de base _____	101
Références _____	102
Liste des figures _____	103
Liste des tableaux _____	105





## 1. Méthodes d'élaboration des couches minces et des jonctions étudiées

Le choix des matériaux pour une application industrielle donnée exige une connaissance et une maîtrise élevées de leurs caractéristiques. Celles-ci sont accessibles grâce aux techniques d'analyse et de caractérisation. Dans le cadre de ce travail, ce sont des techniques expérimentales ou de modélisation qui ont permis de déterminer les propriétés physico-chimiques et optoélectroniques de matériaux préparés par différentes méthodes de synthèse.

L'objectif de ce chapitre est de présenter un aperçu des techniques et des modes opératoires utilisés pour l'analyse et la caractérisation des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> préparées par pulvérisation cathodique magnétron réactif (DCMS) et de pérovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) préparées par électrodépôt combiné avec deux étapes consécutives de conversion chimique. Ainsi, les techniques quantitatives de caractérisation chimique telles que la spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (EDS), la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), l'analyse de réactions nucléaires (NRA) et l'analyse de détection de recul élastique (ERDA) ont été utilisées et seront donc présentées dans ce chapitre, tout comme des techniques de caractérisation structurale, comme la microscopie électronique à balayage avec canon à émission de champ (MEB en français ou SEM-FEG en anglais), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ou encore des techniques de caractérisation optoélectroniques et photo électrochimiques comme la spectroscopie UV-visible, la technique de mesure de conductivité à 4 pointes, les courbes courant-tension, les tracés de Mott-Schottky et la mesure d'efficacité de conversion photon incident-électron (ou incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE). De plus, sera présenté dans ce chapitre le logiciel SCAPS-1D qui a été utilisé dans ce travail pour confirmer par simulation les performances (rendement) déterminées expérimentalement pour les cellules photovoltaïques testées dans ce travail.

### 1.1. Substrats

Des électrodes en verre revêtues d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ( $R_s = 15-25 \Omega/\text{square}$ ) ont été achetées auprès de Delta Technologies, Ltd. Les électrodes ont été découpées sous forme rectangulaire de dimension 1,0 x 1,5 cm, puis soumises aux ultra-sons successivement dans

l'éthanol pendant 15 minutes, puis lavées à l'eau dé-ionisée et séchées après avoir éliminé l'eau résiduelle avec de l'azote gazeux.

## 1.2. Dépôt d'a-CN<sub>x</sub> par Pulvérisation Cathodique Magnétron Réactif sous courant continu (DCMS)

### 1.2.1. Chambre du dépôt

La technique de dépôt par pulvérisation magnétron, en courant continu (DC) ou radiofréquence (RF), est un processus à faible énergie et à haut débit qui peut créer différents types de films de nitrure de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) conducteurs ou semi-conducteurs [1]. Dans notre travail, la technique de dépôt utilisée pour la production de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> est la pulvérisation réactive cathodique magnétron en courant continu (DC) (un réacteur commercial (modèle MP 300 S, Plassys)) en utilisant un mélange des gaz purs Ar et N<sub>2</sub> (99,99%). Une photo de l'équipement de dépôt sous vide utilisé est montrée dans la **Figure 1**.

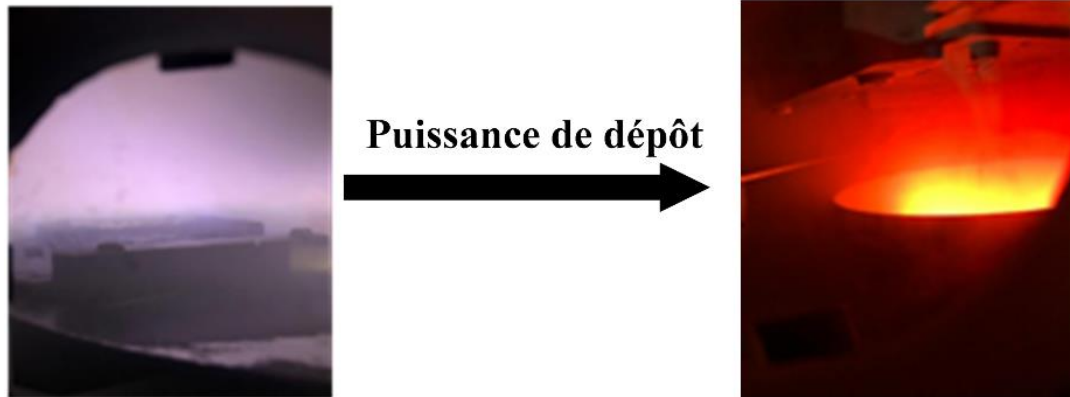


**Figure 1** : Photo de l'équipement de pulvérisation réactive cathodique magnétron utilisé pour la production de couches minces d'a-CN<sub>x</sub>.

### 1.2.2. Procédure de dépôt d'a-CN<sub>x</sub>

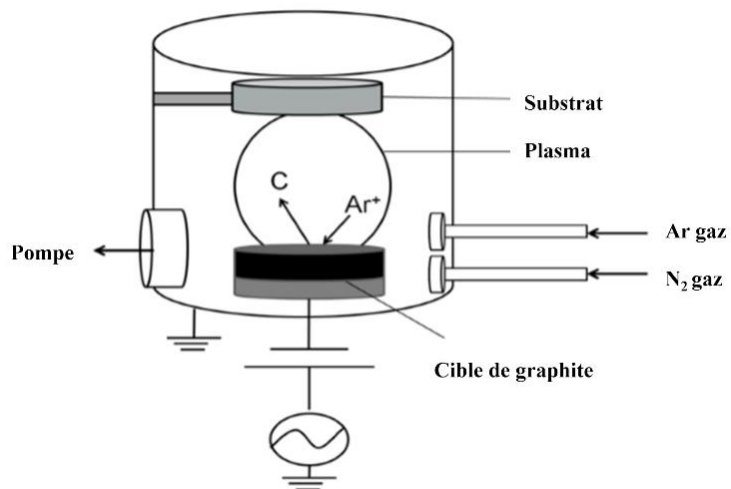
Lorsque le mélange gazeux Ar/N<sub>2</sub> utilisé ici est introduit dans la chambre, un certain pourcentage des molécules est ionisé, créant un plasma. Un magnétron situé derrière la cible

concentre le plasma près de la surface de la cible pour favoriser les collisions. En raison du grand champ électrique créé par la polarisation négative appliquée à la cible, les ions bombardent la cible, utilisant un transfert d'impulsion des ions pour déposer la matière éjectée de la cible sur le substrat.



**Figure 2 :** Photos des plasmas observés pendant la gravure (etching) du substrat à gauche, pendant le dépôt des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> à droite.

Dans le plasma, les espèces résultant de l'ionisation et de la décomposition des molécules de N<sub>2</sub> réagissent avec les atomes de carbone éjectés de la cible de graphite pour former des clusters carbone-azote qui vont se déposer sur le substrat, produisant un film d'a-CN<sub>x</sub>. La couleur du plasma change du violet au rouge brique en fonction de la puissance de dépôt utilisée (voir **Figure 2**). La configuration réelle de l'équipement de dépôt est illustrée à la **Figure 3**.



**Figure 3 :** Schéma de la chambre de dépôt sous vide utilisée.

Il est très important de procéder au nettoyage du substrat avant le dépôt pour éliminer toutes les contaminations sur la surface du substrat en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron

réactive en mode RF avec l'argon comme seul gaz présent dans le plasma sous une puissance de 100 W pendant 20 secondes. De telles conditions peuvent permettre dans certains cas d'éliminer une couche de contamination pouvant atteindre 15 nm d'épaisseur environ. Sur un plan pratique, la première étape du dépôt consiste à immobiliser deux ou trois substrats (ITO, FTO ou verre nu) au centre du porte-échantillon afin d'obtenir un dépôt homogène, tandis que le porte-échantillon est positionné à 7 cm de la cible de graphite. La deuxième étape consiste à introduire le porte-échantillon dans la chambre de dépôt via un sas (la pression maximale dans le sas est de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr) pour maintenir l'enceinte de dépôt sous ultravide.

### 1.2.3. Balayage des paramètres de dépôt

Il existe de nombreux paramètres différents impliqués dans le processus de dépôt qui ont pour la plupart un effet important sur la qualité et les propriétés des films formés. Ces paramètres incluent la pression totale dans l'enceinte, le temps de dépôt, la puissance et le pourcentage de gaz  $N_2$  dans le plasma Ar/ $N_2$ . Le % $N_2$  dans la chambre est calculé à partir de la formule :

$$\%N_2 = \frac{\text{débit de } N_2}{\text{débit de } N_2 + \text{débit d'Ar}} * 100\%$$

Il est important de noter qu'il s'agit du pourcentage de gaz  $N_2$  dans la chambre (dans le plasma) et non de la quantité d'azote atomique qui sera contenu dans le film d'a-CN<sub>x</sub> déposé.

Nous avons utilisé principalement des puissances comprises entre 50 et 250 W avec un pourcentage élevé d'azote moléculaire dans le plasma compris entre 25 et 100% sous une pression totale de 0,4 ou 1 Pa en fixant le temps de dépôt à 20 minutes. Les échantillons D ont été déposés à 0,4 Pa, et les échantillons Z à 1 Pa (voir **Tableau 1**).

Il faut savoir que l'augmentation de la puissance augmente également le stress et le désordre dans les films d'a-CN<sub>x</sub>, ce qui peut entraîner une délamination du film après immersion en solution ou exposition à l'air ambiant [2]. Ceci nous a amené à stocker les échantillons dans certaines conditions bien précises (voir section 1.3). De plus, une pression accrue abaisse également le libre parcours moyen des espèces CN éjectées, augmentant la possibilité d'étapes plus réactives sur le trajet vers le substrat [3]. Cela devrait produire des fragments azotés plus complexes. Cela sera également testé dans nos expériences décrites dans les chapitres suivants et justifie l'utilisation de

2 valeurs de pression totale (0,4 et 1 Pa). La température n'a pas été modifiée tout au long de nos études, car il a été démontré qu'elle diminuait la teneur en azote du film [4].

**Tableau 1** : Différents paramètres de dépôt pour les films minces d'a-CN<sub>x</sub> déposés pendant 20 minutes à 0,4 et 1 Pa par la technique de pulvérisation cathodique DC réactive au magnétron.

Echantillons	Pression total (Pa)	Pression partielle de N <sub>2</sub>	Puissance du dépôt (w)
<b>D<sub>1</sub> / Z<sub>1</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>25%</b>	<b>50</b>
<b>D<sub>2</sub> / Z<sub>2</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>25%</b>	<b>100</b>
<b>D<sub>3</sub> / Z<sub>3</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>25%</b>	<b>150</b>
<b>D<sub>4</sub> / Z<sub>4</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>25%</b>	<b>200</b>
<b>D<sub>5</sub> / Z<sub>5</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>25%</b>	<b>250</b>
<b>D<sub>6</sub> / Z<sub>6</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>50%</b>	<b>50</b>
<b>D<sub>7</sub> / Z<sub>7</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>50%</b>	<b>100</b>
<b>D<sub>8</sub> / Z<sub>8</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>50%</b>	<b>150</b>
<b>D<sub>9</sub> / Z<sub>9</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>50%</b>	<b>200</b>
<b>D<sub>10</sub> / Z<sub>10</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>50%</b>	<b>250</b>
<b>D<sub>11</sub> / Z<sub>11</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>75%</b>	<b>50</b>
<b>D<sub>12</sub> / Z<sub>12</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>75%</b>	<b>100</b>
<b>D<sub>13</sub> / Z<sub>13</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>75%</b>	<b>150</b>
<b>D<sub>14</sub> / Z<sub>14</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>75%</b>	<b>200</b>
<b>D<sub>15</sub> / Z<sub>15</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>75%</b>	<b>250</b>
<b>D<sub>16</sub> / Z<sub>16</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>100%</b>	<b>50</b>
<b>D<sub>17</sub> / Z<sub>17</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>100%</b>	<b>100</b>
<b>D<sub>18</sub> / Z<sub>18</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>100%</b>	<b>150</b>
<b>D<sub>19</sub> / Z<sub>19</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>100%</b>	<b>200</b>
<b>D<sub>20</sub> / Z<sub>20</sub></b>	<b>0,4 / 1</b>	<b>100%</b>	<b>250</b>

### 1.3. Stockage des échantillons

Dans cette partie, nous allons expliquer comment nous avons stocké les échantillons dès leur sortie hors du sas. En effet, un stockage particulier s'est avéré nécessaire car nous avons remarqué qu'il y avait des échantillons qui se décollaient rapidement dès leur sortie de la chambre du dépôt, alors que d'autres se décollaient progressivement lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant.

Immédiatement après l'étape de dépôt, toutes les couches minces d'a-CN<sub>x</sub> produites sont stockées dans un dessiccateur (voir **Figure 4**) qui contient un gel de silice capable d'absorber les molécules d'eau et donc d'assécher l'atmosphère dans son volume.



**Figure 4** : Photo d'un dessiccateur rempli de gel de silice utilisé pour le stockage des échantillons après le dépôt.

Cette démarche résulte d'une série de petits tests préalables réalisés sur deux échantillons dans trois milieux différents, un milieu sous vide (dessiccateur contenant du gel de silice et relié à une pompe), un milieu constitué d'air sec (dessiccateur contenant du gel de silice) et un troisième constitué d'air ambiant (dessiccateur dépourvu de gel de silice). Nous avons ainsi remarqué que seul l'échantillon stocké dans le troisième milieu n'est pas stable.

## 1.4. Elaboration des films minces de pérovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

Pour l'élaboration des couche minces de pérovskite, nous avons choisi d'utiliser une méthode mixte électrochimique/chimique encore très peu répandue dans la littérature, à savoir l'électrodépôt (ED) de films de  $\text{PbO}_2$  sur des substrats verre /oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) dans une première étape, suivie de deux étapes successives de conversion chimique par trempage dans deux solutions alcooliques.

### 1.4.1. Electrodépôt de dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ )

La méthode d'électrodépôt est un procédé classique consistant à déposer une fine couche d'un matériau sur un matériau conducteur utilisé comme électrode de travail. Basé sur le principe

de l'électrolyse, ce procédé utilise le courant électrique ou le potentiel pour réaliser une réaction redox dont le produit est insoluble dans l'électrolyte utilisé, c'est-à-dire une solution liquide conductrice ionique ne permettant aucune réaction chimique avec le matériau électrodéposé. L'accumulation par nucléation/croissance du matériau insoluble à l'interface électrode de travail/solution produit un film mince sur la surface d'un substrat conducteur (dans notre cas le substrat verre/FTO). Pour l'électrodépôt de  $\text{PbO}_2$ , nous avons utilisé dans ce travail la technique de chronopotentiométrie, ou mode galvanostatique, pour réaliser notre dépôt de couche mince en imposant un courant constant.

#### 1.4.1.1. La chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie (CP) est une méthode galvanostatique dans laquelle le courant à l'électrode de travail est maintenu à un niveau constant pendant une période de temps donnée. Le potentiel de l'électrode de travail est enregistré en fonction du temps. Les chercheurs utilisent aussi cette méthode pour étudier les mécanismes et la cinétique des réactions chimiques. Elle est également fréquemment utilisée pour étudier les batteries et l'électrodépôt. La CP est généralement réalisé dans une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique non agitée, bien que certains chercheurs utilisent des électrodes tournantes en conjonction avec la CP.

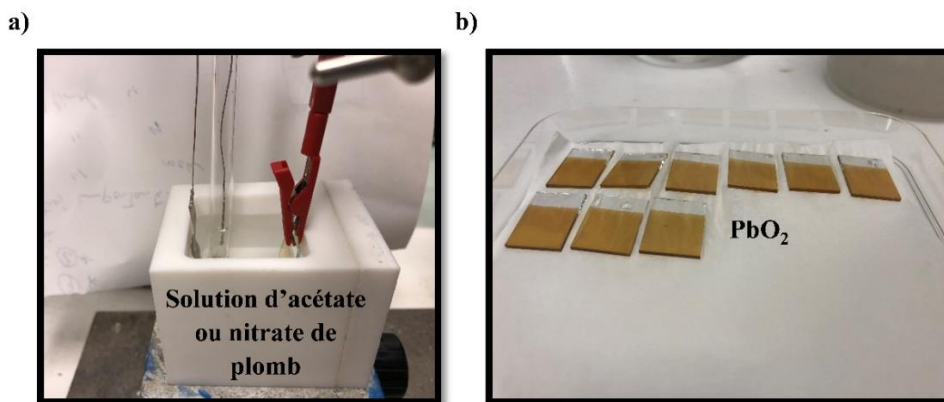
Généralement, le courant est maintenu constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, tandis que le potentiel est mesuré à l'électrode de travail, par rapport à l'électrode de référence. Les espèces redox-actives diffusent vers la surface de l'électrode de travail pour équilibrer le courant appliqué.

Des substrats verre/oxyde d'étain dopé au fluor ont été utilisés comme électrodes de travail pour l'électrodépôt de couches minces de dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes remplie d'une solution électrolytique aqueuse contenant soit de l'acétate de plomb  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , soit du nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

La **Figure 5a** montre un montage simple d'électrodépôt de couches minces de  $\text{PbO}_2$  utilisant trois électrodes, un substrat verre/FTO, une grille de Pt et une électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  saturée en  $\text{KCl}$  comme électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence, respectivement. Elles ont été immergées dans une solution électrolytique aqueuse contenant de l'acétate ou du nitrate de plomb, et connectées à un potentiostat Bio-Logic VSP afin de réaliser l'électrodépôt en



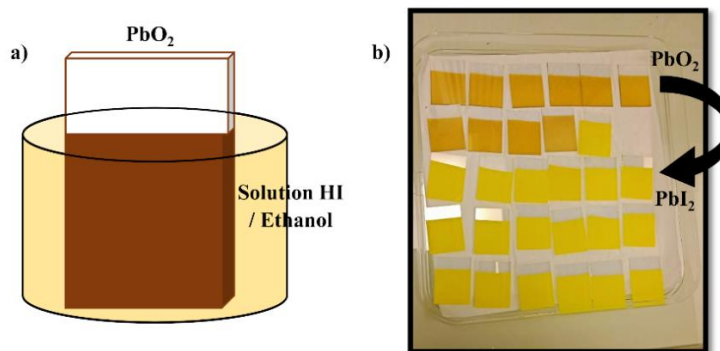
conditions galvanostatiques, c'est-à-dire en utilisant la technique de chronopotentiométrie, à température ambiante. Après l'étape d'électrodépôt, on peut facilement observer un film brun clair dont la couleur confirme la formation de  $\text{PbO}_2$  (voir **Figure 5b**). Les films obtenus ont été soigneusement lavés avec de l'eau déminéralisée et séchés à l'air à température ambiante.



**Figure 5 :** a) Montage électrochimique à trois électrodes utilisées pour l'électrodépôt de couches minces de  $\text{PbO}_2$  par chronopotentiométrie, b) photo de couches de  $\text{PbO}_2$  électrodéposées sur verre/FTO.

#### 1.4.2. Conversion du dioxyde du plomb en iodure de Plomb(II) ( $\text{PbI}_2$ )

La conversion de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbI}_2$  a été réalisée en immergeant les films de  $\text{PbO}_2$  dans une solution d'acide hydroiodique HI (0.05 M) dans l'éthanol à température ambiante pendant différents temps de trempage (voir **Figure 6a**). La couleur des couches passe alors du brun clair au jaune vif (voir **Figure 6b**). Les couches de  $\text{PbI}_2$  obtenues ont ensuite été soigneusement lavées avec de l'éthanol et séchées à l'air à température ambiante. Dans cette étape, le paramètre étudié principalement est le temps de trempage.



**Figure 6 :** a) Principe de conversion de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbI}_2$  dans une solution de HI dans l'éthanol, b) Photo des films de  $\text{PbI}_2$  obtenus après l'étape de conversion.

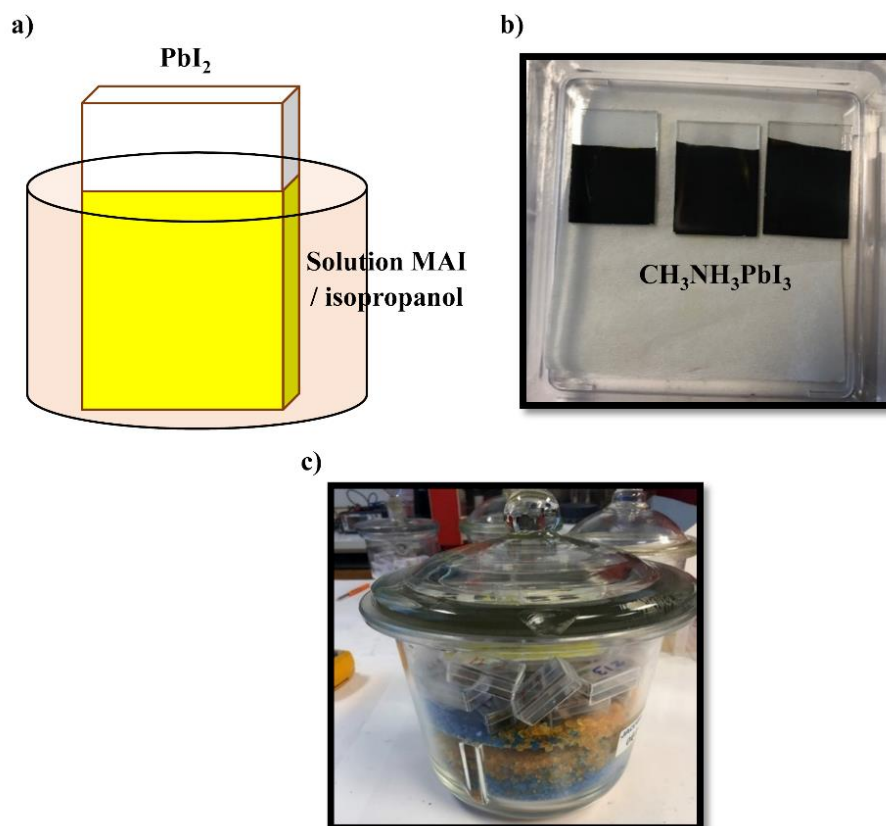
### 1.4.3. Conversion de l'iodure de plomb en pérovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )

#### 1.4.3.1. Synthèse de l'iodure de méthylammonium (MAI)

Dans une étape préliminaire, le sel d'iodure de méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) a été synthétisé. A cet effet, 24 mL de méthylamine (40 % en poids dans l'eau, Sigma-Aldrich) et 12 mL d'acide iodhydrique (57 % en poids dans l'eau, conservé au réfrigérateur, Sigma-Aldrich) ont été mélangés pendant 2 h sous agitation dans un flacon placé dans un bain de glace. Cette précaution a été prise parce que la réaction entre ces deux composés est exothermique. Le sel résultant a été extrait en utilisant un évaporateur rotatif à 50°C et les solvants ont été efficacement éliminés à l'aide d'un circulateur à basse température. Le précipité de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  tel que préparé a été redissous dans de l'éthanol et précipité deux fois avec le diéthylique ether de manière à supprimer tout type d'impureté. La dernière solution a été filtrée de manière à obtenir une poudre de couleur blanc brillant. Cette dernière a finalement été séchée à 60°C sous vide puis utilisée pour préparer des solutions alcooliques d'iodure de méthylammonium.

#### 1.4.3.2. Conversion de $\text{PbI}_2$ en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Les films minces de  $\text{PbI}_2$  obtenus après conversion des couches de  $\text{PbO}_2$  dans une solution de HI dans l'éthanol sont ensuite immergés dans une solution de MAI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) (25 mg/mL) dans l'isopropanol (voir **Figure 7a**). Au cours de cette étape, la couleur du film passe du jaune vif au noir (voir **Figure 7b**). Finalement, tous les échantillons sont stockés dans un dessiccateur qui contient du gel de silice (voir **Figure 7c**) pour éviter tous les effets d'incorporation d'eau, parce qu'il est connu que les films de pérovskites sont eux-aussi instables dans un milieu humide.

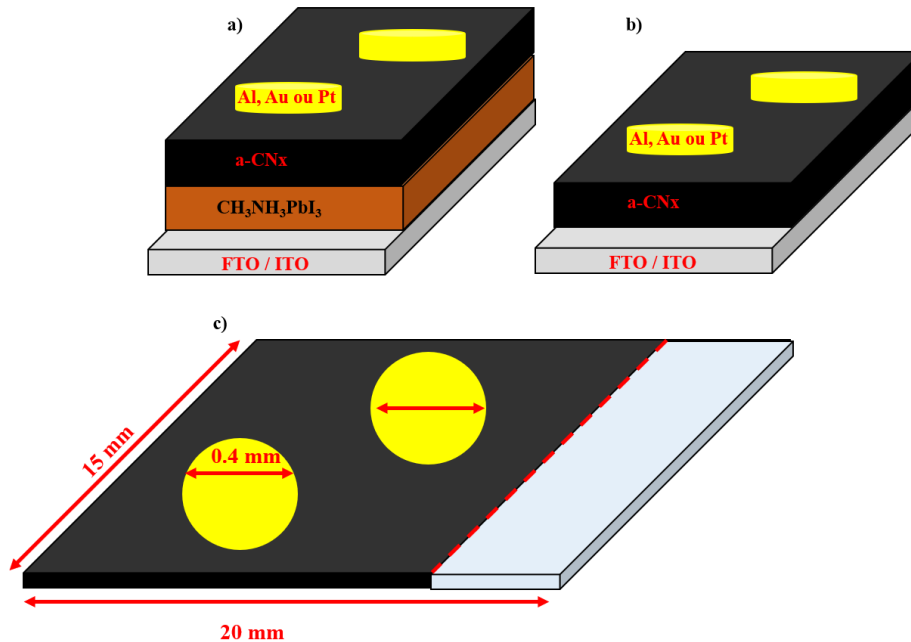


**Figure 7** : a) Conversion de  $\text{PbI}_2$  en pérovskite par trempage dans une solution de MAI ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) dans l'isopropanol, b) photo des films de pérovskites obtenus, c) stockage des échantillons.

## 1.5. Elaborations de jonctions Schottky et p-n

Le processus d'élaboration de jonctions Schottky ou p-n a été le même pour les deux types de substrats utilisés dans cette partie : verre/ITO et verre/FTO. Après la réalisation de couches de pérovskite à l'aide de la méthode de synthèse décrite dans le paragraphe précédent, deux techniques de dépôt ont été utilisées : la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive DC (décrit dans le début de ce chapitre) pour les dépôts d'a-CNx et de platine (pureté de 99,997 %), et l'évaporation thermique en utilisant des paillettes d'Al et d'Ag (comme contact au top du jonction).

Dans cette étude, deux types de jonctions ont été élaborés, des jonctions p-n et des jonctions Schottky (semi-conducteur/métal). Pour la jonction p-n illustrée dans la **Figure 8a** (*i.e.* verre/FTO/pérovskite/a-CNx/métal), la distance entre le porte-échantillon et l'une ou l'autre des cibles a été fixée à 7 cm lors de la phase de dépôt des couches d'a-CNx et de métal.



**Figure 8** : Deux jonctions élaborées dans cette étude, a) jonction p-n, b) jonction Schottky et c) le masque utilisé pour le dépôt de la couche métallique.

Avant d'initier la phase de dépôt d'a-CN<sub>x</sub>, la pression dans la chambre de dépôt a été ramenée à  $2.10^{-6}$  torr avant qu'un nettoyage de la chambre ne soit effectué en présence de la cible de graphite qui devait être utilisée pour le dépôt. La pression dans la chambre a ensuite été ramenée à  $1.10^{-7}$  torr avant que le dépôt n'ait lieu et les dépôts d'a-CN<sub>x</sub> ont été effectués avec différents pourcentages d'azote et différents temps de dépôt compris entre 10 et 40 minutes. Pour les jonctions Schottky (voir **Figure 8b**) (*i.e.* verre/FTO/a-CN<sub>x</sub>/métal), la puissance du magnétron a été fixée à 60 W pour tous les dépôts de couches métalliques en platine, avec une pression dans la chambre de 2 Pa pendant 3 minutes, d'autre part la pression dans la chambre d'évaporation thermique a été fixée à  $4 \times 10^{-6}$  Torr avec une vitesse de dépôt de  $1.4 \text{ \AA/s}$  (couche d'or et d'aluminium d'épaisseur de  $\sim 200$  nm). Le film métallique a été déposé sur environ la moitié du film d'a-CN<sub>x</sub> en utilisant un masque en nickel ( $1.5 \text{ cm}^2$ ) avec deux trous ( $0.125 \text{ cm}^2$ ) (voir **Figure 8c**) pour éviter tout type de court-circuit sur les bords et pour contrôler les zones actives des dispositifs.

### 1.5.1. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique a elle-aussi été utilisée pour le dépôt des contacts métalliques en s'aidant d'un réacteur de marque PFEIFFER (**Figure 9**). Cette méthode est bien

connue pour la réalisation de revêtements métalliques. Elle repose sur l'évaporation d'un matériau source sous vide par chauffage à haute température de petites particules de ce matériau placées dans une nacelle. Il s'en suit le déplacement des particules de vapeur et leur arrivée directe sur un substrat situé à 8 cm des paillettes métalliques sur lequel ces vapeurs passent à nouveau à l'état solide.



**Figure 9 :** Evaporateur thermique utilisé pour le dépôt de contacts métalliques à l'arrière des jonctions étudiées dans cette thèse.

Dans cette méthode, on utilise une bobine résistive en tungstène sous forme d'une barre solide. Afin d'atteindre les points de fusion élevés nécessaires pour les métaux utilisés (pastilles d'Al et d'Al), la bobine résistive est soumise à un grand courant continu (DC), et la chambre de dépôt est placée sous vide (soit  $3,4 \times 10^{-6}$  Torr).

Le porte échantillon peut avoir la possibilité de tourner autour de l'axe vertical et de s'incliner par rapport à celui-ci. Ces options permettent d'éviter les ombres indésirables. La température du support peut être ajustée et stabilisée dans une large gamme. L'épaisseur du film évaporé peut être mesurée par un contrôleur d'épaisseur basé sur une microbalance à cristal de quartz (QCM). La QCM mesure la variation d'une masse sur la surface d'un résonateur à cristal de quartz. Pour obtenir des mesures très précises, le cristal doit rester à une température constante.

## 1.5.2. Contact Métal / Semi-conducteur

L'étude des jonctions métal/semi-conducteur reste fondamentale du fait que la majorité des dispositifs et circuits intégrés à base de semi-conducteurs sont reliés aux circuits externes par l'intermédiaire d'un contact métallique, comme dans le cas des cellules solaires.

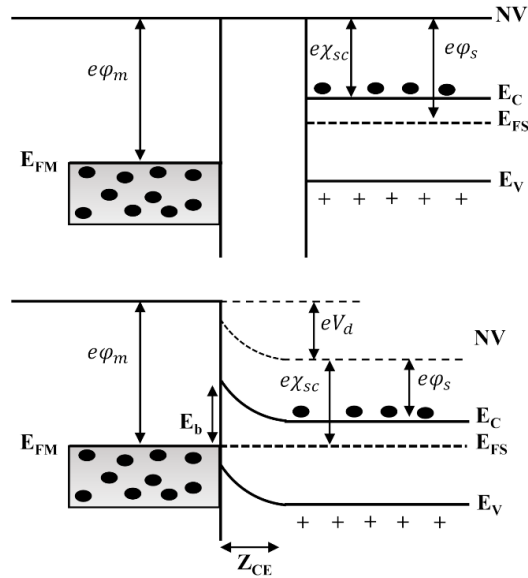
Les principes de base d'une cellule solaire conventionnelle comportant deux couches, l'une échangeant des électrons et l'autre des trous, peuvent être remplis par un simple semi-conducteur dopé de manière homogène avec deux contacts métalliques différents, à savoir, d'un côté un contact ohmique pour l'échange des porteurs majoritaires et de l'autre un second contact provoquant une déplétion des porteurs majoritaires et, par conséquent, l'accumulation des porteurs minoritaires. Ce type de dispositif est appelé jonction Schottky.

Dans notre étude, des jonctions Schottky ont été construites pour deux raisons, d'une part pour assurer le contact ohmique entre le semi-conducteur (a-CNx) et le métal, et d'autre part pour confirmer le type de semi-conducteur d'une manière indirecte.

Nous avons testé trois métaux, le platine déposé par pulvérisation cathodique, l'or et l'aluminium déposés par évaporation thermique, sur les couches d'a-CNx.

### 1.5.2.1. Contact Schottky-Barrière de Schottky

Quand une jonction est réalisée entre un métal et un matériau semi-conducteur, plusieurs cas possibles se présentent en fonction des propriétés de chaque matériau. La **Figure 10a** montre un diagramme de bandes d'énergie d'un métal et d'un semi-conducteur de type n avant le contact. Le niveau de vide est pris comme référence. Les expressions  $e\phi_m$  et  $e\phi_s$  sont, respectivement, les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur.  $\chi_{sc}$  est l'affinité électronique du semi-conducteur.



**Figure 10 :** Diagramme d'énergie d'un contact métal/semi-conducteur type n (a) avant et (b) après contact, avec  $\varphi_m > \varphi_s$ , à l'équilibre thermodynamique.

Le **Tableau 2** représente les travaux de sortie des métaux utilisés dans notre étude. Dans le cas où  $e\varphi_m > e\varphi_s$ , les électrons du semi-conducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal. Ils vont donc transiter vers le métal laissant derrière eux des charges positives (ions donneurs ionisés  $N_D^+$ ). Il apparaît donc une zone de charge d'espace négative dans le métal, positive dans le semi-conducteur, accompagnée d'une courbure vers le haut des bandes de valence et de conduction jusqu'à l'alignement des niveaux de fermi. Comme dans le cas d'une jonction p-n, la double charge d'espace est associée à un champ électrique et une tension de diffusion  $V_d$  qui déterminent l'état d'équilibre.

**Tableau 2 :** Travaux de sortie des métaux utilisés dans notre travail à T= 300 K.

Métal	$e\varphi_m$ (eV)
Al	4,1
Au	5,1
Pt	5,7

En conséquent, il apparaît une barrière d'énergie  $E_b = e\varphi_b = e(\varphi_m - \chi_{sc})$  s'opposant aux mouvements des électrons du métal vers le semi-conducteur, appelée « barrière de Schottky ». Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les conditions entre  $e\varphi_m$  et  $e\varphi_s$  sont inversées.

### 1.5.2.2. Contact ohmique

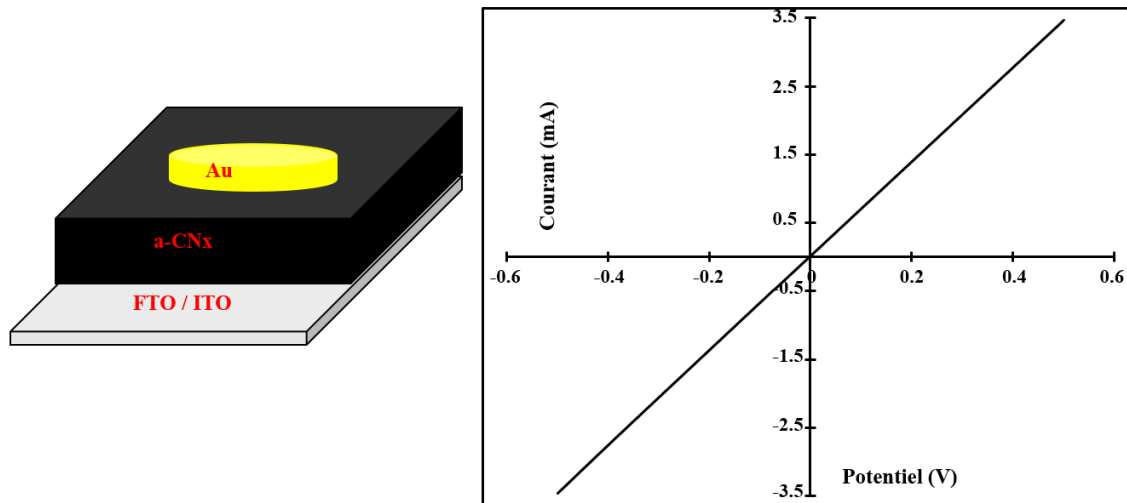
Lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur de type n, tels que  $e\phi_m < e\phi_s$ , les électrons du métal situés près de l'interface, ayant une plus grande énergie que ceux du semi-conducteur, vont transiter vers ce dernier jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi, accompagnée d'une courbure vers le bas des bandes d'énergie. Ceci produit à l'interface un phénomène d'accumulation des porteurs majoritaires dans le SC et un déficit d'électrons localisés à la surface du métal. L'amplitude de la courbure des bandes et son extension dans le SC est très faible. Il n'existe donc aucune zone dépourvue de porteurs majoritaires dans la structure. Cette dernière conduira l'électricité dès qu'une tension est appliquée. En conséquence, il n'y a pratiquement aucune barrière de potentiel et les électrons peuvent circuler librement à travers le contact. Un tel contact est dit ohmique. Ce dernier est souvent utilisé dans une cellule solaire, favorisant ainsi l'échange des porteurs et, par conséquent, l'extraction du photo-courant de la cellule.

Dans cette étude qui porte sur le développement de cellules solaires, nous nous sommes fortement intéressés à la réalisation de contacts ohmiques entre le semi-conducteur de type n (a-CNx) et le métal pour laisser circuler librement les électrons. Vu que le travail de sortie d'a-CNx n'est pas vraiment connu, nous avons été obligés d'essayer plusieurs métaux parmi ceux disponibles pour générer un contact ohmique satisfaisant.

Les différentes jonctions a-CNx/métal ainsi élaborées ont été caractérisées électriquement à l'aide de courbes I-V. La **Figure 11** démontre qu'un contact ohmique a été obtenu à condition d'utiliser comme contact l'Au déposé par évaporation thermique avec une épaisseur de 200 nm au-dessus de la couche mince d'a-CNx.

Les courbes courant-tension sont enregistrées entre -0.5 et 0.5 V et présentent une allure symétrique par rapport à l'offset (de 0 V) à l'aide d'un potentiostat Autolab à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ mv.s}^{-1}$ .





**Figure 11 :** Jonction verre/FTO/a-CN<sub>x</sub>/Au à caractériser (à gauche), courbe courant-tension obtenue à partir de cette jonction (à droite).

### 1.5.3. Jonction p-n

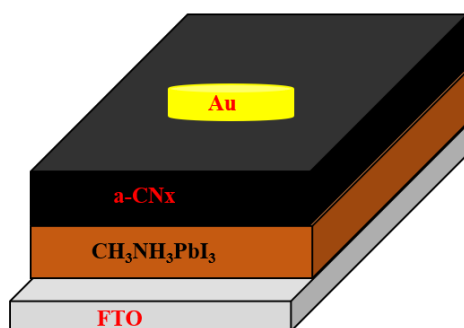
Une jonction p-n est constituée par la juxtaposition de deux régions de dopages différents (semi-conducteur de type p pour l'une et semi-conducteur de type n pour l'autre) au sein d'un dispositif. Si les deux régions font partie du même semi-conducteur, la jonction est dite homojonction, dans le cas contraire, elle est dite hétérojonction.

La caractéristique électrique principale d'une jonction p-n qu'elle forme un composant ou diode qui laisse passer le courant dans un seul sens. Elle permet donc de transformer un signal alternatif en un signal unipolaire. Cette fonction est largement utilisée dans les systèmes électroniques d'alimentation ou de détection radiofréquence. Le mécanisme similaire, qui est à la base du fonctionnement des cellules solaires et des photodiodes, est celui de la conversion d'une radiation lumineuse en énergie électrique, appelée effet photovoltaïque.

Lorsque deux SCs de type p et n respectivement sont mis en contact, les trous majoritaires dans la région de type p diffusent vers la région de type n. Il en est de même pour les électrons, dans l'autre sens. La diffusion des porteurs libres de part et d'autre de la jonction fait apparaître une zone de charge d'espace résultant de la présence des donneurs et accepteurs ionisés, dont les charges ne sont plus intégralement compensées par celles des porteurs libres. Cette zone est dépourvue de charges mobiles, d'où son appellation zone de déplétion (ZCE). A cause de la présence d'une charge d'espace, un champ électrique  $E$ , dirigé de la couche d'ions positifs vers

celle d'ions négatifs, apparaît dans la zone de charge d'espace et s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires.

La **Figure 12** représente le type de jonction p-n que nous avons développé et caractérisé dans ce travail. La couche de pérovskite est synthétisée à l'aide d'une étape d'électrodépôt combinée avec deux étapes consécutives de conversion chimique en solution alcoolique, alors que la couche d'a-CN<sub>x</sub> est déposée par pulvérisation cathodique réactive magnétron avec différents paramètres de dépôt détaillés dans le chapitre 3, et finalement le contact arrière (couche d'Or) est déposé par évaporation thermique.



**Figure 12** : Schéma du type de jonction p-n étudié dans ce travail.

## 2. Techniques de caractérisations chimiques, structurales et optoélectroniques

### 2.1. Caractérisations chimiques quantitatives

La composition élémentaire des films de nitrure de carbone amorphe a été déterminée par la spectrométrie Rutherford Back-Scattering (RBS), l'analyse de détection de recul élastique (ERDA) et l'analyse par réaction nucléaire (NRA). Toutes ces techniques nucléaires ont été utilisées sur la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides, collaboration avec I. Vickridge, INSP, Sorbonne Université, Paris) (voir **Figure 13**).

Sur l'échantillon de référence utilisé pour la calibration de la NRA, le contaminant carbone est estimé à environ  $10,80 \cdot 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup> pour un temps d'acquisition de 10 min, un courant de faisceau de 25 nA et une pression de  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar dans la chambre d'irradiation.

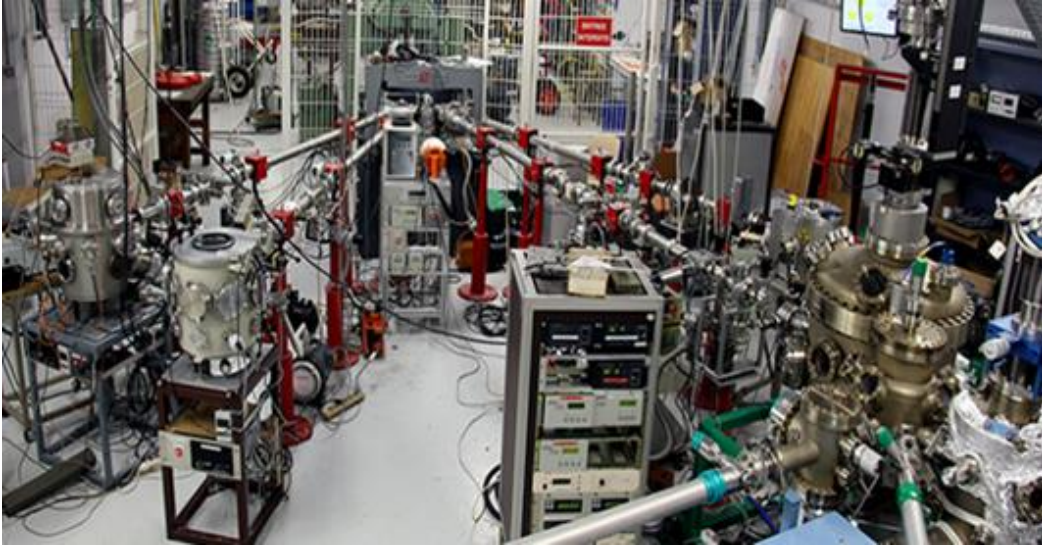


Figure 13 : Accélérateur nucléaire disponible sur la plateforme SAFIR.

Cette estimation est rendue possible en utilisant l'équation suivante :

$$n\Delta x|_C = \frac{A[C]}{A[O]} \frac{d\sigma/d\Omega(\text{Oxygene})}{d\sigma/d\Omega(\text{Carbone})} n\Delta x|_O \quad ; \quad n\Delta x|_N = \frac{\text{quantite } N(\text{ref})}{[N] (\text{dans l'échantillon})} [N]$$

Où A est l'aire sous le pic,  $d\sigma/d\Omega$  la section efficace différentielle nucléaire (mb / sr),  $n\Delta x|_C$ ,  $n\Delta x|_O$  et  $n\Delta x|_N$  sont les concentrations atomiques de C, O et N (en atomes/cm<sup>2</sup>) respectivement. Pour chaque échantillon, la simulation du spectre expérimental obtenu a été réalisée en utilisant le programme SIMNRA en utilisant des valeurs de section efficace non Rutherford améliorées de Sigma Base (une partie du code SIMNRA). Les teneurs en azote et en carbone ont été mesurées par NRA en utilisant un faisceau de deutérium de 1,45 MeV. La quantité relative d'hydrogène présent dans nos films a été obtenue par ERDA en utilisant un faisceau d'ions He<sup>+</sup> de 2 MeV. Les faisceaux d'ions He<sup>+</sup> et de deutérium ont été fournis par un accélérateur Van de Graff de 4 MV.

### 2.1.1. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) est devenue une technique standard pour l'analyse de surface. Elle est couramment utilisée pour déterminer les distributions de concentration en profondeur dans les matériaux épais [5].

Cependant, dans notre cas particulier où la composition d'un film mince d'a-CN<sub>x</sub>/ITO doit être analysée, la sensibilité de la RBS diminue avec le numéro atomique Z des atomes du substrat car la section efficace de diffusion est proportionnelle à Z. Ainsi, dans de nombreux cas d'intérêt pratique, les signaux de rétrodiffusion de l'élément le plus léger du film sont superposés aux signaux du substrat. Si la concentration de l'élément le plus léger est faible, cela peut compliquer ou rendre impossible une analyse [5]. L'analyse par RBS peut être effectuée en extrayant toutes les informations nécessaires des signaux provenant de l'élément le plus lourd du film et du substrat uniquement.

### **2.1.2. Analyse de réaction nucléaire (NRA)**

L'analyse par réaction nucléaire (NRA) est une méthode de spectroscopie nucléaire en science des matériaux que nous avons utilisée pour obtenir des distributions de concentration en fonction de la profondeur dans les films minces d'a-CN<sub>x</sub>. L'analyse par réaction nucléaire (NRA) est utilisée pour mesurer les éléments de faible Z (carbone et azote) dans des films minces d'a-CN<sub>x</sub>. Pendant l'analyse NRA, le projectile primaire induit une réaction nucléaire avec les noyaux de carbone et d'azote atomiques dans le film, conduisant à l'éjection de particules avec des énergies cinétiques caractéristiques de réactions nucléaires spécifiques (c'est-à-dire des éléments particuliers). Dans notre cas, nous avons utilisé la NRA pour mesurer quantitativement la concentration totale de carbone, d'azote et d'oxygène présents dans les films étudiés. Ces éléments peuvent être mesurés à une concentration beaucoup plus faible en utilisant la NRA plutôt que la RBS. En utilisant la NRA en combinaison avec la RBS, les concentrations d'éléments légers dans des films minces peuvent être déterminées [5].

### **2.1.3. Analyse de détection de recul élastique (ERDA)**

L'ERDA est généralement utilisée pour déterminer la présence d'hydrogène dans les échantillons (et leur profil de concentration sur l'épaisseur). En tant que le faisceau He est utilisé plus fréquemment comme source de projectiles, l'utilisation d'une feuille de PET (Polyéthylène téréphtalate) avec une épaisseur de 1 micromètre est typique. Cette méthode est décrite dans Ref. [6]. L'hydrogène a été mesuré par ERDA avec un faisceau incident de particules alpha de 2 MeV à un angle de 75 ° par rapport à la surface normale de l'échantillon.

### 2.1.4. Spectroscopie par dispersion d'énergie de rayons X émis (EDS)

La microanalyse (EDS) est une technique d'analyse (aussi bien qualitativement que quantitativement des éléments chimiques composant la couche mince en volume) élémentaire utilisée pour la caractérisation chimique d'un échantillon. Ce type d'analyse est rapide et facile mais il n'est pas recommandé comme technique pour la qualité/quantification des éléments à très faible numéro atomique (éléments légers ( $Z < 11$ )) en raison d'une sensibilité limitée. Nos échantillons contenant beaucoup d'éléments légers tel que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le carbone, nous avons dû faire appel à d'autres techniques pour les analyses quantitatives comme les techniques nucléaires mentionnées ci-dessus.

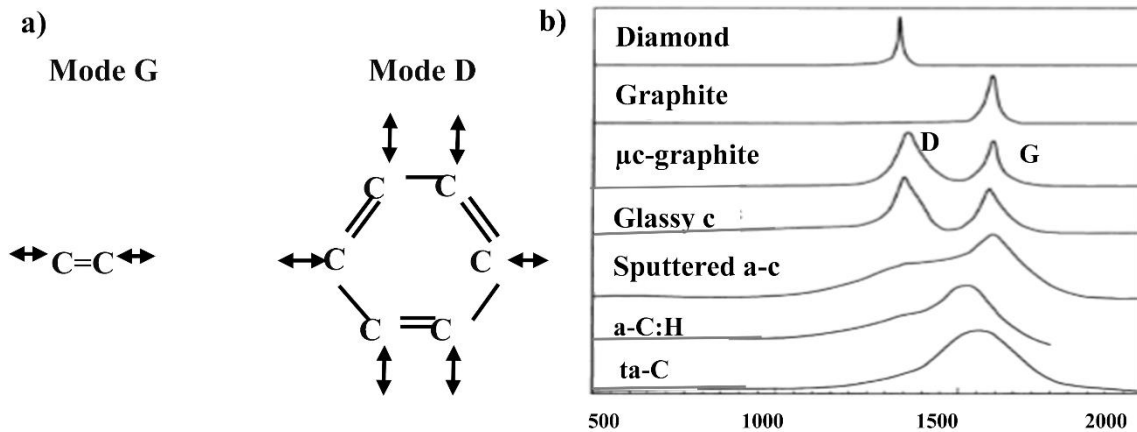
## 2.2. Caractérisations structurales

### 2.2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes de caractérisation les plus utilisées pour les matériaux carbonés [7]. Les avantages de cette technique sont qu'elle est rapide, non destructive, le vide et la préparation des échantillons ne sont pas nécessaires et elle a une bonne résolution latérale (environ  $1 \mu\text{m}$ ). Généralement, tous les matériaux carbonés présentent des caractéristiques communes dans leurs spectres Raman dans la région de  $800\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ , appelées pics G et D, qui se situent à environ  $1560 \text{ cm}^{-1}$  et  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement pour l'excitation visible. Le pic G est dû à l'étirement des liaisons de toutes les paires d'atomes  $\text{sp}^2$  dans les anneaux et les chaînes. Le pic D est dû aux modes de respiration des atomes  $\text{sp}^2$  dans les anneaux [8]. Le mode vibratoire des pics G et D est illustré dans la **Figure 14a**. La spectroscopie Raman est le meilleur moyen d'obtenir la structure de liaison détaillée du carbone amorphe (a-C) [5]. Les spectres Raman du diamant, du graphite et de certains carbones désordonnés sont présentés dans la **Figure 14b**. Les carbones les plus désordonnés sont dominés par les modes G et D du graphite, comme dans tous les matériaux carbonés ; même s'ils n'ont pas d'ordre graphitique particulier [9].

Cependant, le principal avantage de la spectroscopie Raman est qu'elle peut fournir des informations précieuses sur les liaisons non polaires, en particulier les liaisons carbone-carbone. En général, les films de carbone amorphe peuvent être composés de différentes configurations de

liaisons entre atomes :  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , avec la présence éventuelle d'hydrogène ou d'azote. Dans ce travail, des couches minces de nitrure de carbone amorphe ont été étudiées. Une bonne connaissance de leur microstructure peut conduire à des informations précieuses sur leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques. À cet égard, de brèves informations sur la structure et les données Raman relatives aux matériaux carbonés seront mentionnées dans les paragraphes suivants.

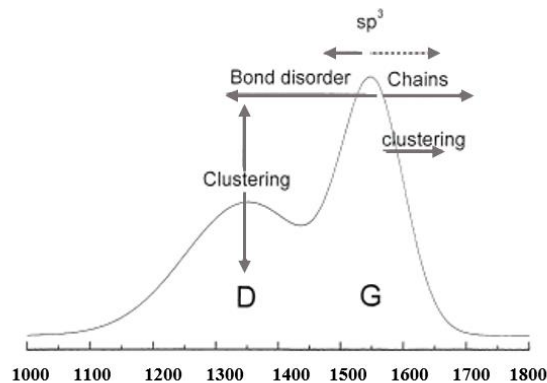


**Figure 14 :** Schéma représentative des modes de vibration D et G pour les matériaux carbonés, b) Comparaison des spectres Raman typiques des carbonés.

Le rapport entre l'intensité des pics D et G,  $I_D/I_G$  et la position relative du pic G fournissent des preuves de la structure atomique du matériau carboné. À l'aide de ceux-ci, la taille des domaines  $sp^2$  peut être estimée [10]. Ainsi, en analysant les pics associés aux modes de vibration composant le spectre Raman, il est possible d'obtenir des informations suivantes :

- i. Leur position, qui dépend de la vibration propre ainsi que des interactions avec l'environnement.
- ii. Leur largeur prise à mi-hauteur (« full width at half maximum » ou FWHM) qui est reliée au degré d'organisation de la structure du matériau. Plus il y a de défauts, plus ce paramètre augmente.
- iii. Leur intensité qui est influencée par différents paramètres tels que le désordre, la concentration ainsi que la longueur d'excitation. L'intensité du signal Raman, étant proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde à la puissance quatre, plus la source d'excitation est énergétique, plus l'intensité n'est élevée. De plus, la résonance s'accompagne d'une augmentation de l'intensité et le désordre diminue l'intensité.

J. Robertson [9] a proposé une vue schématique pour montrer les différents facteurs conduisant au déplacement des pics G et D dans les deux sens et modifier leur intensité relative, comme le montre la **Figure 15**. Il est donc très important de connaître la position précise des pics G et D mais la large bande observée dans la région  $800-2000\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du carbone désordonné rend difficile l'obtention d'une valeur précise. Pour connaître la position et la largeur exactes des bandes G et D, nous devons ajuster les spectres. De nombreux schémas d'adaptation ont été proposés. Il est important de noter comment les spectres ont été ajustés, car cela affecte les valeurs numériques.

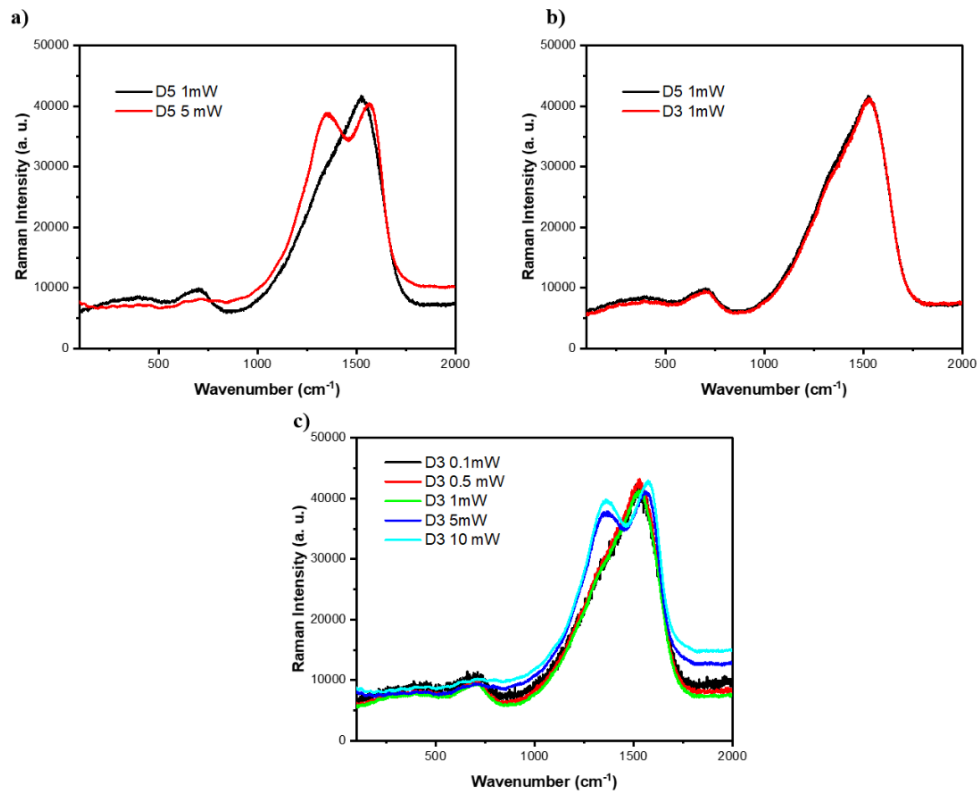


**Figure 15 :** Schéma du facteur affectant la position et l'intensité des pics D et G.

Le traitement des spectres Raman nous permet de trouver la position exacte des pics G et D, le rapport d'intensité  $I_D/I_G$ , et la largeur à mi-hauteur du pic G. Il n'y a pas de priorité pour choisir une fonction particulière pour s'adapter au spectre. Empiriquement, le spectre Raman visible du carbone amorphe (a-C) montre une ou deux caractéristiques importantes, les pics G et D et quelques transitions mineures, généralement autour de  $1100-1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ . L'ajustement le plus simple se compose de deux fonctions, lorentzienne ou gaussienne. La fonction lorentzienne pourrait être utilisée pour mesurer la durée de vie du processus de photo-ionisation, tandis que la fonction gaussienne pourrait être utilisée pour rendre compte de la résolution énergétique instrumentale et du désordre chimique [11]. Cependant, Ferrari et Robertson ont rapporté que la forme de la ligne gaussienne provient de la distribution aléatoire de la durée de vie des phonons dans les matériaux désordonnés et l'ajustement lorentzien est souvent utilisé pour le graphite désordonné [7]. Tamor *et al.* [12], ont mentionné qu'un ajustement à deux pics gaussiens pourrait fidèlement expliquer qu'il n'est pas nécessaire d'étudier les spectres Raman par d'autres fonctions d'ajustement de forme de ligne plus élaborées. Récemment Tamura *et al.* [13] ont



rapporté l'analyse Raman en utilisant une fonction de convolution mixte gaussienne et lorentzienne.



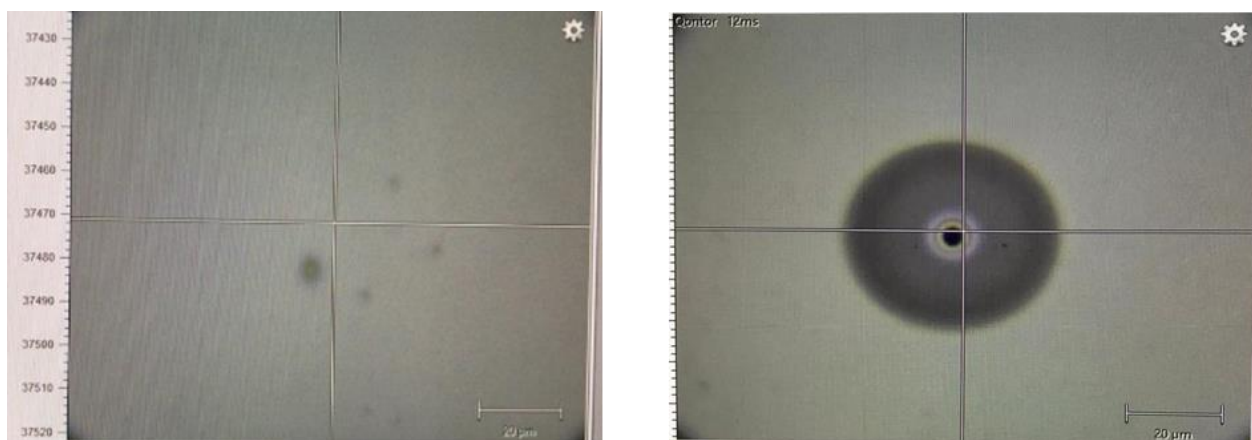
**Figure 16 :** Spectres Raman obtenus sur deux échantillons d'a-CN<sub>x</sub> (D<sub>3</sub> et D<sub>5</sub>) déposés avec différents paramètres de dépôt, a) spectres de l'échantillon D<sub>5</sub> obtenus à deux puissances laser différentes (1 et 5 mW), b) spectres de deux échantillons D<sub>3</sub> et D<sub>5</sub> obtenus à la même puissance laser (1 mW), c) spectres de l'échantillon D<sub>3</sub> à différentes puissances laser.

Dans ce travail, les spectres Raman ont été réalisés à température ambiante avec un microscope confocal Raman Jobin Yvon T64000. Nous avons mesuré les spectres Raman avec différentes conditions : une diode verte d'une longueur d'onde de 532 nm a été utilisée avec un objectif x80, une puissance variable entre 0,1 mW et 10 mW, une durée d'acquisition de 5 minutes (2 zones, 30 scans de 5 secondes) (voir **Figure 16**). Toutes les mesures Raman ont été effectuées à température ambiante et les spectres décalés de Stokes dans la région entre 400 et 2000 cm<sup>-1</sup> ont été enregistrés. Les spectres Raman ont été ajustés en utilisant un mélange de profils gaussien-lorentzien avec deux composantes dans cette étude.

D'après la littérature, la diode laser à 532 nm avec différentes puissances (20 et 50 mW) est toujours utilisée, mais il faut prendre en considération le fait que la puissance laser utilisée puisse dégrader les échantillons [14]-[16]. Pour cela, nous avons essayé plusieurs valeurs de



puissances comprises entre 0,1 et 10 mW. La **Figure 16** représente les spectres Raman sur deux échantillons ( $D_3$  et  $D_5$ ) avec différentes puissances laser. Il est évident d'après cette figure qu'une transformation de phase se produit pour des puissances supérieures à 1 mW. Nous concluons à partir de cette étude préliminaire que la puissance laser à utiliser devra être de 1 mW dans la suite de ce travail car elle ne dégrade pas l'échantillon et nous fournit de plus un meilleur rapport signal/bruit (voir les taches noir brûlé sur le film qui indique l'effet de forte puissance laser utilisé dans la **Figure 17**).



**Figure 17** : Photos montrant l'effet de la puissance laser utilisée durant la mesure sur l'échantillon. La puissance utilisée dans cette figure correspond à 5 mW.

### 2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Une molécule donne un signal en spectroscopie IR s'il y a un changement d'un moment dipolaire pendant la vibration, ce qui signifie que les molécules avec des liaisons asymétriques sont actives en IR [17]. La mesure est généralement effectuée en mode de transmission (mesure de l'absorbance) à partir une spectroscopie de type Bruker (Vertex 70) dans la gamme de nombres d'onde comprise entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et elle correspond à une région infrarouge moyenne située entre des longueurs d'onde de  $2,5$  et  $25\text{ }\mu\text{m}$  avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  et 500 scans. Pour l'étude des matériaux carbonés amorphes, cette technique est importante en raison de sa grande sensibilité aux triples liaisons et également aux molécules absorbées provenant de l'air, comme par exemple l'eau ou le  $\text{CO}_2$  (quelques informations sur la porosité du matériau) [18]. De même que la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR est une technique rapide et non destructive.

Le **Tableau 3** montre les liaisons qui peuvent être détectées par FTIR dans une couche mince d'a-CN<sub>x</sub> sur la plage de nombres d'ondes allant de 1000 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau 3** : Les liaisons détectables par FTIR dans un film mince d'a-CN<sub>x</sub>.

Type de Liaison	Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Références
C-N	1200-1270	[19]-[21]
C=N	1650	[19], [20], [21]
C≡N	2000-2300	[19]-[22]
C-H	2700-3000	[21], [22]
N-H/O-H	3000-3400	[19], [21], [22]

### 2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

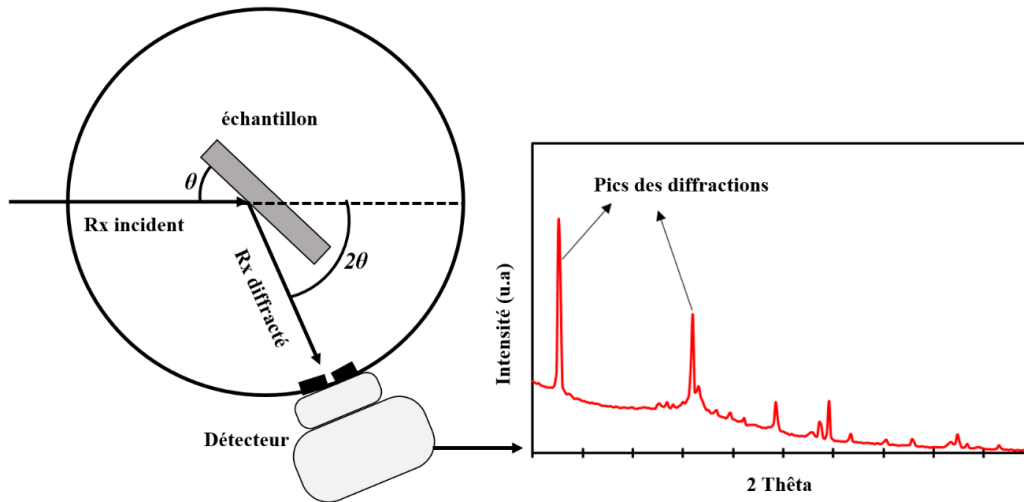
La microstructure (topographie, morphologie) et les épaisseurs des films obtenus en fonction des conditions de dépôt utilisées dans ce travail ont été caractérisées en utilisant des images obtenues par microscopie électronique à balayage (FEG-SEM, Ultra55, Zeiss). Précisons que les mesures d'épaisseurs ont été effectuées en exploitant des images de profil des couches minces étudiées de l'a-CN<sub>x</sub>, de pérovskite et des jonctions, en brisant les échantillons pour faciliter l'observation du profil.

Pour pouvoir être caractérisé par MEB, l'échantillon à analyser doit respecter essentiellement les trois conditions suivantes :

- ✓ La compatibilité avec le vide : avant bombardement de l'échantillon avec un faisceau électronique, un vide est nécessaire pour éviter l'interaction des électrons avec l'air, et l'échantillon doit supporter ce vide, sans se dégrader.
- ✓ La conductivité électrique : l'échantillon doit avoir une conductivité électronique suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Dans le cas d'un matériau isolant, une métallisation est nécessaire, ou à défaut le dépôt d'une couche mince de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur, puisque les échantillons étudiés dans notre cas sont tous des semi-conducteurs de type pérovskite et a-CN<sub>x</sub>, nous avons déposés une couche de carbone conducteur d'épaisseur ~ 10nm.

### 2.2.4. Analyse par diffraction des rayons X: DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse quantitative et non destructive utilisée pour l'analyse structurale. La DRX fournit plusieurs informations très utiles telles que la structure cristalline, l'orientation préférentielle et les différentes phases du matériau.



**Figure 18** : Schéma de principe d'un diffractomètre (à gauche) et un exemple de diffractogramme (à droite).

La source de rayons X est fixe dans ce dispositif, tandis que l'échantillon à analyser et le détecteur (D) effectuent une rotation progressive autour d'un axe passant par le centre de l'échantillon. L'appellation  $\theta$ - $2\theta$  signifie que, lorsque l'échantillon effectue une rotation sur lui-même d'un angle  $\theta$  pendant un temps  $t$ , le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  pendant le même temps  $t$ . Les plans qui diffractent les rayons X sont alors repérés par l'angle  $2\theta$ .

Une fois l'analyse effectuée, on obtient un diagramme de diffraction, représentant le nombre de coups vus par le détecteur en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . Les pics mis en évidence doivent alors être comparés aux tables internationales du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) », qui recensent toutes les réponses aux rayons X des structures connues. On peut alors, par comparaison avec ces fiches, établir la structure et l'orientation des couches réalisées. Nos études de DRX ont été réalisées avec un diffractomètre à rayons X Empyrean Panalytical avec une radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) sur la plage  $2\theta = 10\text{-}80^\circ$  suffisante pour l'identification des principaux pics.

## 2.3. Caractérisation optoélectroniques, photovoltaïques et électrochimiques

### 2.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible

Les propriétés optiques des films élaborés ont été déterminées à partir des mesures de transmission et d'absorption (ces deux modes nous permettent de vérifier l'état d'absorbance des films et d'exploiter les propriétés optiques). Un spectrophotomètre U4001 (Hitachi) a été utilisé pour acquérir les spectres UV-Vis-IR des films d'a-CN<sub>x</sub> (vitesse de balayage de 600 nm/minute entre 350 et 1600nm). Tous les spectres ont été corrigés de ligne de base pour tenir compte de l'absorption par les lames de verre revêtues d'ITO ou de FTO. L'exploitation des spectres obtenus nous permettra d'extraire plusieurs paramètres importants à savoir : le coefficient d'absorption, le gap optique et l'énergie d'Urbach qui sont des paramètres indispensables afin de caractériser et de vérifier optiquement la qualité de nos échantillons pour l'application souhaitée.

### 2.3.2. Mesures des conductivités à 4 points

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des mesures de la résistivité électrique à température ambiante par la méthode des quatre pointes (SIGNATONE S302) alignées sur la couche mince d'a-CN<sub>x</sub> déposée sur un substrat de verre dans la même condition de dépôt présenté dans la section 1.2.2, tels que la pression total (entre 0,4 et 1Pa), la puissance de dépôt (50-250 W) et la pression partielle d'azote dans le plasma (25-100%). Le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un micro-ampèremètre (Keithley 2450 SourceMeter).

Ces mesures consistent à injecter un courant à travers deux sondes externes et à mesurer la tension entre les deux sondes internes afin d'extraire la résistivité du substrat comme le montre la **Figure 19**.

$$\rho = 4,532 \times (V \setminus I) \times e$$

Où

- ✓ V (V) est la différence de tension entre les deux pointes centrales

- ✓  $I$  (A) est le courant d'injection
- ✓  $d$  (cm) la distance entre 2 points consécutives de la tête de lecture ( $s = 1$  mm)
- ✓  $e$  (cm) l'épaisseur de la couche
- ✓  $\rho$  ( $\Omega.cm$ ) la résistivité de la couche

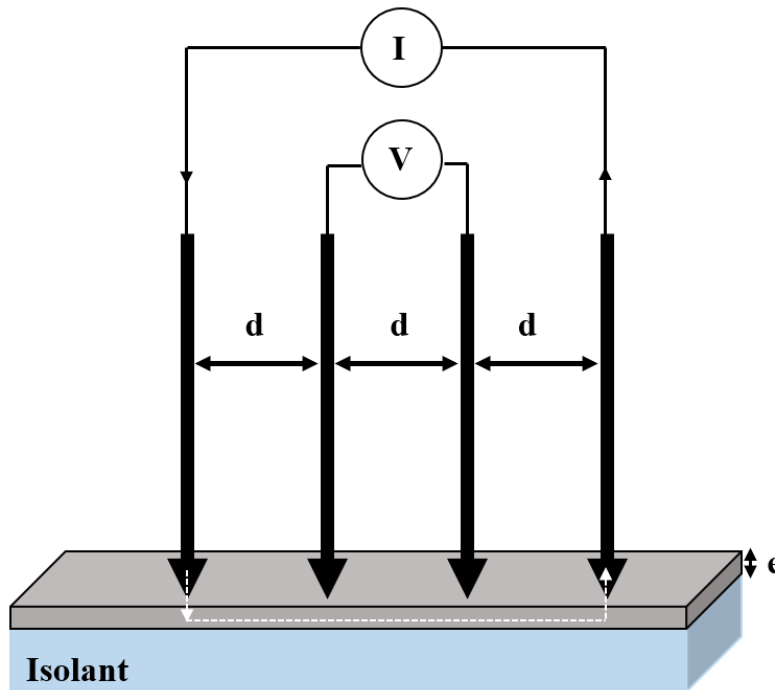


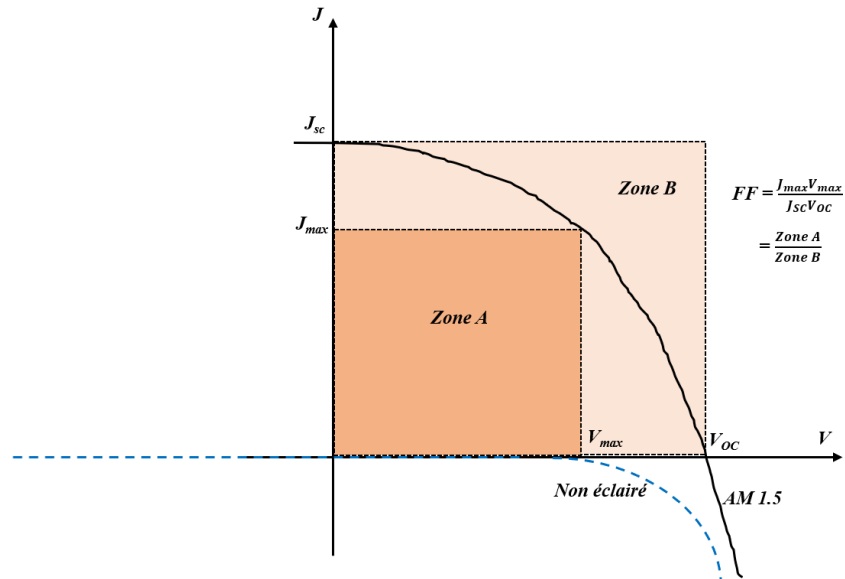
Figure 19 : Description de la méthode de mesure de conductivité à 4 points.

### 2.3.3. Caractéristiques photovoltaïques

Les performances d'une cellule photovoltaïque se mesurent par différents paramètres physiques : la caractéristique courant-tension (I-V), le courant de court-circuit ( $I_{SC}$ ), la tension de circuit-ouvert ( $V_{OC}$ ), le facteur de remplissage (facteur de forme, FF), le rendement quantique externe (EQE) et le rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ ).

#### 2.3.3.1. Caractéristiques courant-tension (I-V)

La caractéristique I-V d'une cellule solaire permet de déduire de nombreux paramètres liés à son fonctionnement. C'est tout d'abord un moyen de mesurer le rendement de conversion photovoltaïque. Les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairage AM 1,5 sont représentées sur la **Figure 20**.



**Figure 20 :** Courbe courant-tension (I-V) dans l'obscurité (courbe continue en noir) et sous illumination AM 1,5 (courbe bleue en pointillés).

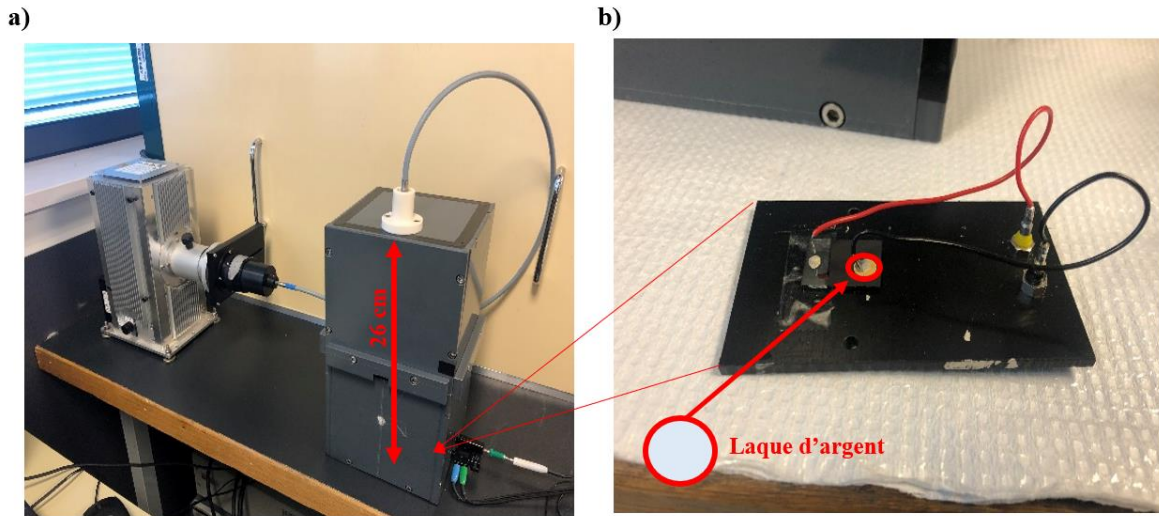
Dans l'obscurité, aucun courant ne peut être généré par le dispositif photovoltaïque. A partir de la courbe obtenue, on peut déterminer les propriétés intrinsèques de la cellule. En revanche, sous illumination, une cellule délivre du courant, on peut alors déduire de la courbe courant-tension obtenue les paramètres suivants : le courant de court-circuit noté  $I_{sc}$  et la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ . Afin de comparer des cellules solaires de différentes surfaces, la densité de courant surfacique  $J_{sc}$  est souvent utilisée, avec cette formule :

$$J_{sc}(A.cm^{-2}) = \frac{I_{sc}}{S}$$

Où  $S$  est la surface de la cellule, en  $cm^2$ .

Dans notre laboratoire, nous avons développé un montage spécifique pour la mesure de courbes courant-tension (I-V), comme le montre la **Figure 21a**. Les caractéristiques J-V ont été mesurées à l'aide d'un Keithley (modèle 4200-SCS) et d'une vitesse de balayage de  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ . La lumière solaire simulée a été fournie par un simulateur solaire (AM 1.5) équipé d'une lampe au xénon à arc court de 300 W comme source lumineuse (LOT-QuantumDesign). Le système était équipé d'une fibre optique assurant un soleil ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) sur une distance de 26 cm entre la sortie de la fibre et l'échantillon. L'intensité a été mesurée et calibrée à l'aide d'un radiomètre fourni par LOT-QuantumDesign. L'échantillon est fixé sur un support (porte échantillons en PVC) qui possèdent

un trou de surface  $0,125 \text{ cm}^2$  correspond bien à la surface active de la cellule PV (**Figure 21b**), qui est la surface de l'électrode Au et également la taille de la fenêtre à travers laquelle l'échantillon a été éclairé.



**Figure 21 :** a) Montage de mesure courant tension avec un simulateur solaire. b) Porte-échantillon montrant la prise de contact sur l'échantillon

L'ensemble (le porte échantillon qui contient l'échantillon) est fixé dans une boîte en PVC noir fermée pour assurer l'obscurité autour de l'échantillon. Les contacts sur l'échantillon ont été prise par deux fils et en utilisons la laque d'argent pour éviter la rayure de surface de l'échantillon par les fils de mesures qui sont un peu fragiles.

### 2.3.3.2. Courant de court-circuit (ISC)

C'est le courant qui traverse la cellule photovoltaïque lorsque celle-ci est court-circuitée. Dans cette condition, des électrons sont drainés par un champ interne de la jonction donnant naissance à un courant de court-circuit  $I_{SC}$  qui correspond au photo-courant  $I_{ph}$  généré par le rayonnement incident. Pour une distribution spectrale donnée, ce photo-courant est proportionnel à l'irradiation du rayonnement incident et à la surface active de captation.

### 2.3.3.3. Tension de circuit ouvert VOC

C'est la tension aux bornes de la cellule lorsque celle-ci est en circuit ouvert. Dans ce cas, les porteurs générés par le rayonnement et séparés par le champ interne s'accumulent de part et d'autre de la jonction, induisant une auto-polarisation de la jonction dans le sens passant.

Cette auto-polarisation induit un courant de diode dans le sens direct égal en valeur absolue et opposé en signe à celle du photo-courant. La tension alors mesurée aux bornes des électrodes est appelée tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ . C'est la tension qu'il faudrait appliquer à la diode dans le sens passant pour générer un courant égal au photo-courant.

#### 2.3.3.4. Facteur de forme FF

Le facteur de forme représente l'écart à l'idéalité de la cellule solaire et renseigne sur son vieillissement. Il est défini par le rapport entre la puissance maximale débitée  $P_{max} = V_m \cdot I_m$  et la puissance idéale (sans perte de charge)  $P_{id} = V_{oc} \cdot I_{sc}$ . On le note :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{id}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

$I_m$  et  $V_m$  correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule (voir **Figure 20**).

#### 2.3.3.5. Rendement de conversion d'énergie $\eta$

Le rendement de conversion d'énergie est le rapport de la puissance générée par la puissance du rayonnement solaire incident  $P_{inc}$ . On appelle rendement photovoltaïque maximal le rapport entre la puissance maximale et la puissance  $P_{inc}$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_m I_m}{P_{inc}} = FF = \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{inc}}$$

#### 2.3.3.6. Rendement quantique externe *EQE*

L'efficacité quantique externe (*EQE*), aussi appelée IPCE (Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency), représente le rapport entre le nombre d'électrons collectés dans les conditions de court-circuit et le nombre des photons incidents. Généralement, il est donné par l'équation suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{e} \frac{I_{sc}}{P \cdot \lambda} = 1,24 \frac{I_{sc}}{P \cdot \lambda}$$

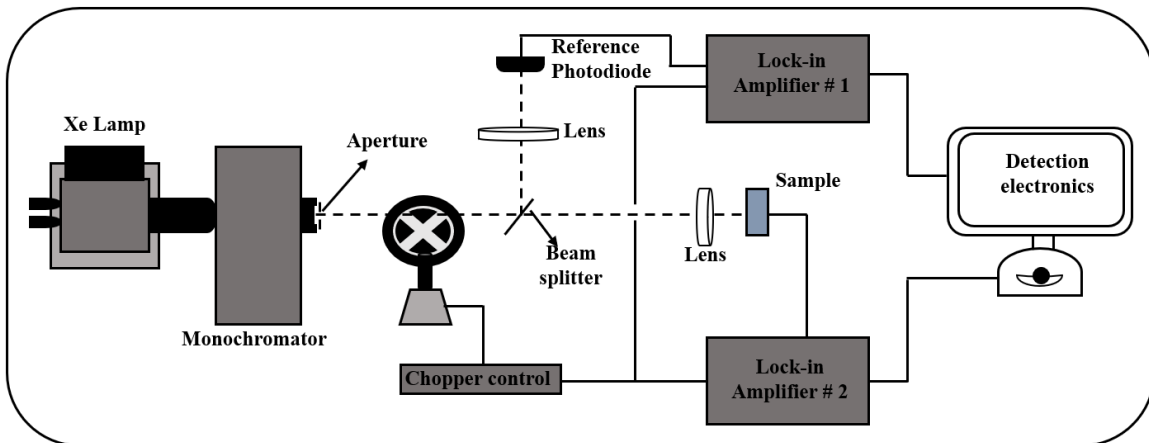
Où  $P$  est la puissance de l'éclairement reçu par la cellule (W),  $C$  représente la vitesse de la lumière (m/s),  $h$  est la constante de Planck,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $e$  est la charge de l'électron ( $1.6 \times 10^{-19}$  C).



Dans notre cas nous avons calculé l'efficacité quantique externe (*EQE*) d'une manière indirecte, en utilisant la spectroscopie de photo-courant (PC) illustrée dans la **Figure 22**.

Les mesures de l'efficacité quantique externe ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec la plateforme de caractérisation électrique (CAREL) du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine et de CentraleSupélec, sur le site de Metz. Elles ont été effectuées d'une manière indirecte à l'aide d'un banc de mesure de photo-courant (PC) connecté à un ordinateur.

Le principe de cette technique est basé sur la génération des électrons et des trous par l'absorption de photons ayant une énergie supérieure ou égale au gap du matériau absorbeur de la cellule solaire testée. Dans le banc de mesure, une photodiode de référence est initialement montée à la place de la cellule photovoltaïque à tester. Cette photodiode permet d'enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe. Afin de récupérer et séparer les porteurs, il faut d'abord appliquer un champ électrique à l'aide des électrodes de contact. Dans ce cas, le courant sera proportionnel au nombre de photons incidents. En faisant varier la longueur d'onde des photons incidents, on peut déterminer le spectre d'absorption du matériau (dont on peut extraire le gap d'une manière indirecte au passage).



**Figure 22** : Montage expérimentale de mesure de photo-courant (PC) utilisé pour la détermination de l'*EQE*.

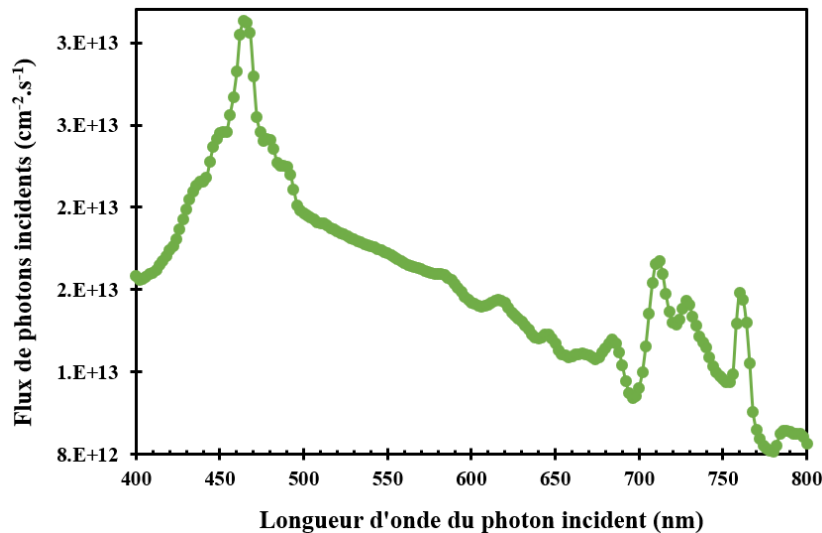
On peut alors diviser ce montage en deux parties : la partie électronique (amplificateur de conversion courant-tension de la photodiode de référence et de la détection synchrone) et la partie optique (source lumineuse, modulateur et monochromateur de lumière). Un monochromateur (Jobin-Yvon HR640) sélectionne la longueur du faisceau lumineux de la lampe tungstène qui lui

traverse par une fente d'entrée. Le signal lumineux est ensuite modulé par un découpeur de faisceau dont la fréquence sera choisie comme référence de la détection synchrone (80 Hz). Ensuite, le photo-courant correspondant à chaque longueur d'onde sera détecté et amplifié par un amplificateur de courant (Keithley-428) dont le signal est relié directement à une détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Sur le logiciel développé par nos collègues de la plateforme CAREL, on peut extraire directement le photo-courant généré par notre cellule, et on a déjà le flux (nombre de photons par seconde) comme illustré dans la **Figure 23**. D'après l'équation décrite par Slami *et al.* [23], on peut trouver facilement le rendement quantique externe de notre cellule.

$$J_{SC} = q \int_0^{\infty} EQE_{PV}(\lambda) \phi_{AM1.5} \cdot d(\lambda)$$

Où  $J(\lambda)$  est la densité de courant photogénérée,  $\phi(\lambda)$  est le flux de photons incidents,  $q$  est la charge de l'électron et EQE est le rendement quantique externe.



**Figure 23** : Graphe montrant la variation de flux lumineux en fonction de la longueur d'onde.

### 2.3.4. Caractéristiques électrochimiques : les tracés de Mott-Schottky

Les mesures Mott-Schottky analysent l'évolution de la capacité d'une électrode semi-conductrice en fonction de la polarisation appliquée. Si une zone de charge d'espace est formée à

l'intérieur de l'électrode semi-conductrice, cette capacité devrait suivre la loi de Mott-Schottky [24] qui est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N} \left[ (E - E_F) - \frac{kT}{q} \right]$$

Où  $C_{SC}$  est la capacité de charge d'espace,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du semi-conducteur (a-CN<sub>x</sub> ou pérovskite),  $N$  est la densité de dopage (aussi appelée densité de porteurs, en cm<sup>-3</sup>) des donneurs/accepteurs dans le semi-conducteur qui sont des paramètres importants pour décrire une interface semi-conducteur/électrolyte,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $q$  est la charge élémentaire de l'électron,  $A$  est la surface de l'électrode,  $E - E_{fb}$  est la chute de potentiel à travers la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue.

D'après la loi de Mott-Schottky, si une zone de charge d'espace est formée dans le semi-conducteur, la dépendance de la capacité  $C^2$  par rapport au potentiel appliqué doit avoir une partie linéaire. Dans ce cas, les pentes des parties linéaires des tracés de Mott-Schottky permettent de déterminer la densité de porteurs de charges dans la zone de charge d'espace, aussi nommée la densité de dopants. Les coordonnées du point d'interception du tracé de Mott-Schottky avec l'axe des abscisses donnent accès à la valeur du potentiel de bande plate. Les mesures de Mott-Schottky ont été réalisées à l'interface semi-conducteur (électrode de travail) /solution électrolytique. Cette configuration est souvent avantageuse pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs car elle permet d'éviter les complications liées aux contacts de cellules solides (mauvaise correspondance des niveaux d'énergie, taux de recombinaison élevé, compatibilité chimique, etc.).

Dans notre travail, les mesures de Mott-Schottky ont été réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant le semi-conducteur comme électrode de travail et une grille de platine comme contre-électrode. L'électrode de référence, un fil d'argent immergé dans une solution AgNO<sub>3</sub>/acétonitrile 0,01 M ( $E(\text{Ag}^+(10 \text{ mM})/\text{Ag}) = 0,68 \text{ V vs. SHE}$ ), a été protégée à l'aide d'un tube pont rempli d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M (TBAPF<sub>6</sub>) /Solution CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comme électrolyte de support dans le cas des couches minces de pérovskite, ou une électrode AgCl/Ag immergée dans une solution de KCl 0,1 M dans le cas des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> (**Figure 24**).

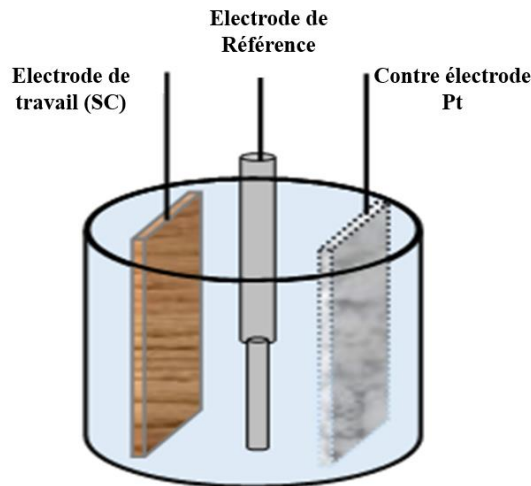


Figure 24 : Montage utilisé pour les mesures de Mott-Schottky.

Les mesures ont été effectuées sur une plage de potentiel s'étendant de -1 à 1 V vs. réf. et sur une plage de fréquence comprise entre 500 Hz et 10 kHz en utilisant une amplitude sinusoïdale de 10 mV (voir les chapitres 3 et 4 pour les résultats correspondants).

### 3. Aperçu sur le logiciel de simulation SCAPS-1D

#### 3.1. Introduction au logiciel SCAPS-1D

La technique de simulation numérique des cellules solaires s'est révélée au fil des ans un outil efficace pour prédire ou confirmer les performances des cellules solaires même complexes en s'appuyant sur leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques. La simulation permet ainsi de réduire le coût de traitement et le temps consacré à la fabrication de cellules solaires en fournissant des informations utiles sur la façon de faire varier les paramètres de production pour améliorer les performances photovoltaïques. De nombreux logiciels de simulation ont été développés et appliqués dans la recherche de dispositifs de cellules solaires, tels que AMPS-1D, SCAPS-1D, PC1D, AFORS-HET, etc. [25].

SCAPS-1D est un logiciel de simulation des cellules solaires développé par le département des systèmes électroniques et informatiques (ELIS) de l'Université de Gent, en Belgique [26], [27]. Plusieurs chercheurs ont contribué à son développement : Marc Burgelman, Koen Decock, Johan Verschraegen, Alex Niemegeers, et Stefaan Degraeve. SCAPS-1D a été développé à l'origine pour

simuler des cellules à base de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CdTe}$ . Cependant, il a subi plusieurs améliorations pour le rendre utilisable pour des cellules solaires cristallines ( $\text{Si}$  et  $\text{GaAs}$ ) et des cellules amorphes ( $\text{a-Si}$  et  $\text{Si}$  micro-morphe) et plus récemment, les cellules solaires à base de pérovskites.

SCAPS-1D a l'avantage de lancer des boîtes de dialogue au cours de la simulation, offrant ainsi la possibilité de suivre et étudier l'effet d'un paramètre sur les performances photovoltaïques. Les données physiques et électroniques peuvent être consultées et modifiées à tout moment dans une fenêtre à part pour chaque couche.

### 3.2. Menu et fonctions principaux

Le programme SCAPS consiste en plusieurs menus ou fenêtres. Le menu principal est "le panneau d'actions" présenté dans la **Figure 25**. Il permet de définir la structure de la cellule solaire à simuler, de choisir les actions de calcul nécessaires et les conditions de simulation, d'exécuter les calculs, de sauvegarder les résultats et de tracer les courbes.

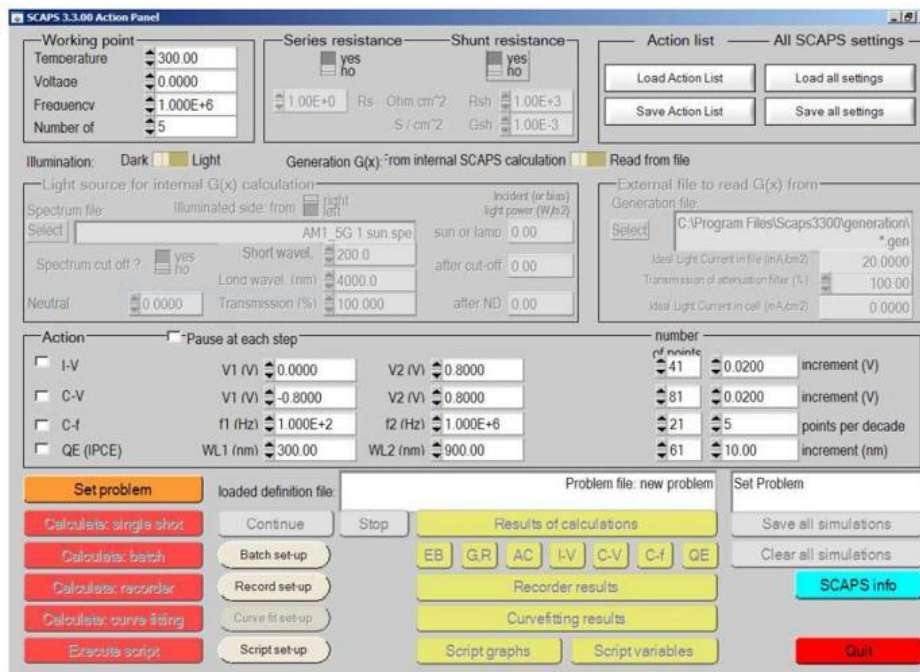


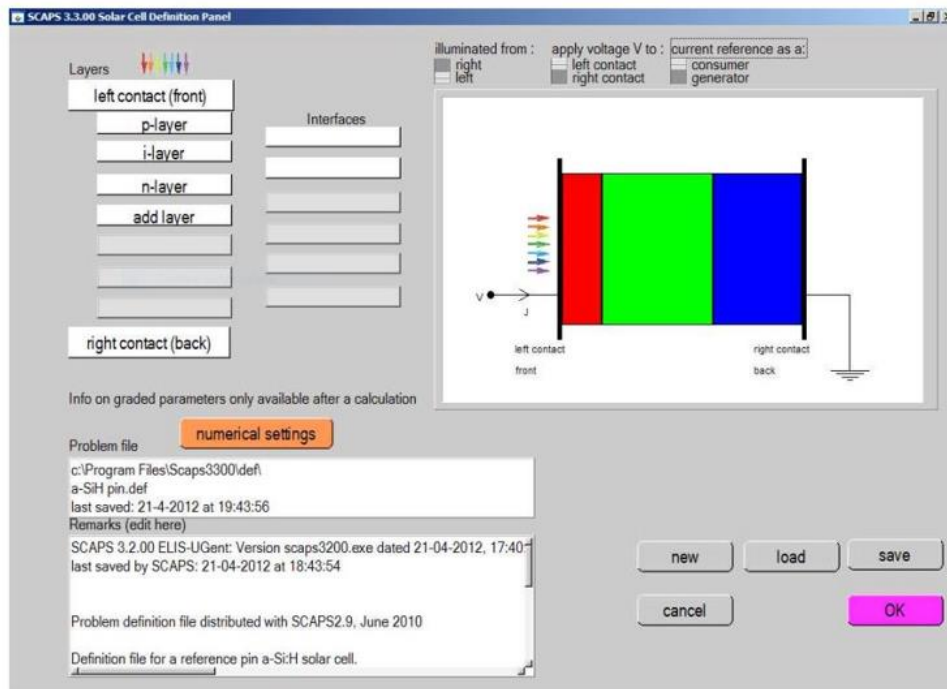
Figure 25 : Fenêtre principale de SCAPS-1D.

#### 3.2.1. Définition de la structure de la cellule solaire à simuler

Pour définir la structure de la cellule solaire à simuler, donc sa géométrie, les matériaux qui la composent et leurs propriétés physiques, on clique sur le bouton « SET PROBLEM » dans

le panneau d'action. Par la suite, on peut créer un nouveau problème ou charger un autre qui existe déjà en activant « LOAD » dans le coin droit en bas du panneau (**Figure 26**). Dans cette fenêtre, nous pouvons définir des structures composées de 9 couches au maximum. La première couche est le contact arrière ; la dernière est le contact avant. L'utilisateur peut spécifier les propriétés des couches semi-conductrices intermédiaires (7 au maximum).

À l'exception des contacts avant et arrière, on introduit chaque couche de matériau semi-conducteur, via les propriétés demandées telles que l'épaisseur, le gap, l'affinité électronique, la permittivité diélectrique (relative), la densité effective d'états de la bande de conduction, la densité effective d'états de la bande de valence ( $N_V$ ), la vitesse thermique des électrons, la vitesse thermique des trous, la densité superficielle des donneurs ( $N_D$ ), et la densité superficielle des accepteurs ( $N_A$ ).



**Figure 26** : Fenêtre de définition de la structure de la cellule photovoltaïque.

L'absorption optique des couches semi-conductrices peut être extraite de fichiers utilisateurs. Des exemples de tels fichiers avec l'extension (\*.abs) sont disponibles dans la base de données du programme. Nous pouvons aussi ajouter d'autres fichiers d'absorption pour d'autres matériaux en couche mince pertinents. SCAPS-1D propose également deux valeurs constantes (A et B) pour le coefficient d'absorption.

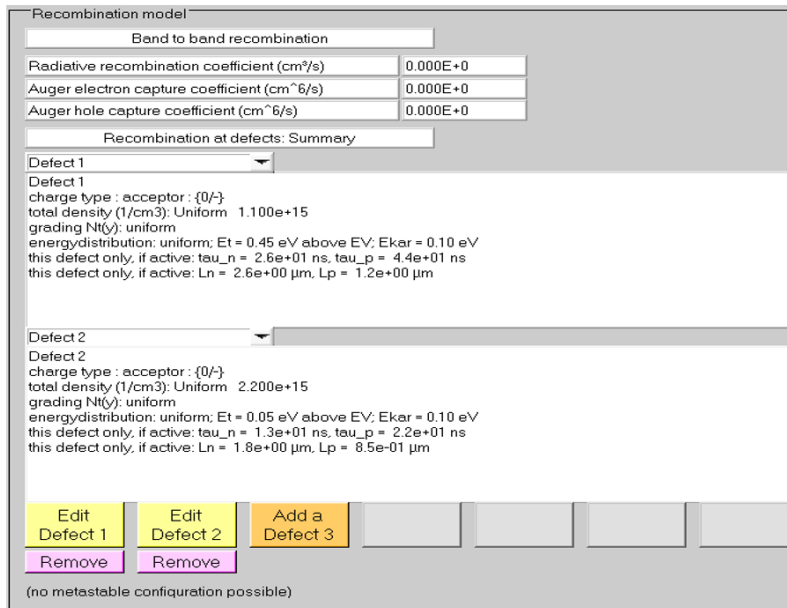
### 3.2.2. Définition des conditions de simulation

Les conditions de simulation sont définies par les paramètres qui restent constants au cours de la simulation : la température, la tension de polarisation, la fréquence et l'obscurité et/ou sous éclairage. Plusieurs spectres d'éclairage, tels que AM 0 et AM 1.5, sont disponibles dans la base de données de SCAPS-1D. Elles sont introduites depuis la fenêtre du menu principal.

Dans la fenêtre « menu principal », on peut choisir les mesures de simulations suivantes : le diagramme de bande d'énergie (EB), les profils de génération et de recombinaison des porteurs  $G(x)$ ,  $R(x)$ , la courbe I-V, la courbe C-V, la courbe C-f et l'efficacité quantique externe ( $EQE$ ).

### 3.2.3. Définitions des défauts et recombinaisons

La **Figure 27** montre la fenêtre pour introduire les différents types de recombinaison de charges en volume dans les couches. Elle s'affiche dans le côté droit du panneau des propriétés des couches. Tous les types des recombinaisons sont mentionnés : les recombinaisons directes ou à travers les pièges.



**Figure 27** : Définition des types de recombinaison présents.

Si on introduit les défauts (pièges), ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, de forme gaussienne, donneurs, accepteurs, neutres, monovalents ou divalents. On peut même définir des transitions de porteurs entre les différents niveaux d'énergie des pièges.

### 3.2.4. Equations de base

La simulation par SCAPS est basée sur la résolution de trois équations de base des semi-conducteurs : L'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous. SCAPS-1D résout numériquement ces trois équations différentielles partielles couplées pour les potentiels électrostatiques de concentration d'électrons et de trous en fonction de la position  $x$ .

L'équation de Poisson est utilisée pour décrire la relation entre les charges d'espace et le potentiel, comme le montre l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = \frac{q}{\epsilon} [n(x) - p(x) - N_D^+(x) + N_A^+(x) - p_t(x) + n_t(x)]$$

Où,  $\varphi$  est le potentiel,  $q$  est la charge élémentaire,  $\epsilon$  est la permittivité,  $n$  est la densité d'électrons libres,  $p$  est la densité de trous libres,  $N_D^+$  est la densité de dopants ionisés de type donneur,  $N_A^+$  est la densité de dopants ionisés de type accepteur,  $p_t$  est la densité de trous piégés,  $n_t$  est la densité d'électrons piégés.

Les équations de continuité définissent le transport de charges :

$$\begin{cases} q \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial J_n}{\partial x} + qG - qR \\ q \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J_p}{\partial x} + qG - qR \end{cases}$$

Où,  $G$  est le taux de génération optique et  $R$  est le taux de recombinaison.

Les équations de densités de courant des électrons et de trous sont :

$$\begin{cases} J_n = qn\mu_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \\ J_p = -qp\mu_p \frac{\partial \varphi}{\partial x} + qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases}$$

Où  $D_n$  est le coefficient de diffusion des électrons,  $D_p$  est le coefficient de diffusion des trous,  $\mu_n$  est la mobilité des électrons et  $\mu_p$  est la mobilité des trous.



## Références

- [1] A. Goldbourn, S. Vega, T. Gullion, et A. J. Vega, « Interatomic Distance Measurement in Solid-State NMR between a Spin- 1 / 2 and a Spin- 5 / 2 Using a Universal REAPDOR Curve », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no 37, p. 11194-11195, sept. 2003.
- [2] S. Peponas, M. Guedda, et M. Benlahsen, « On the post-contamination effect on the delamination of sputtered amorphous carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 146, no 1-2, p. 78-82, avr. 2008..
- [3] S. Logothetidis, H. Lefakis, et M. Gioti, « Carbon nitride thin films prepared by reactive r.f. Magnetron sputtering », *Carbon*, vol. 36, no 5-6, p. 757-760, 1998.
- [4] M. Therasse et M. Benlahsen, « Effects of deposition temperature on the structure of amorphous carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 129, no 2, p. 139-142, janv. 2004.
- [5] M. Braun, « Surface analysis by RBS and NRA », *Vacuum*, vol. 34, no 12, p. 1045-1052, déc. 1984.
- [6] E. Mikmeková, « ENHANCED PROPERTIES OF CARBON-BASED COATINGS », p. 200.
- [7] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, no 20, p. 14095-14107, mai 2000.
- [8] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, et J. Robertson, « Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 67, no 15, p. 155306, avr. 2003.
- [9] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, no 4-6, p. 129-281, mai 2002.
- [10] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, et J. Robertson, « Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 67, no 15, p. 155306, avr. 2003.
- [11] F. C. Tai, S. C. Lee, J. Chen, C. Wei, et S. H. Chang, « Multipeak fitting analysis of Raman spectra on DLCH film », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no 8, p. 1055-1059, août 2009.
- [12] M. A. Tamor et W. C. Vassell, « Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films », *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no 6, p. 3823-3830, sept. 1994.
- [13] N. Tamura, M. Aono, T. Harata, H. Kishimura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « DC electrical conductivity study of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF magnetron sputtering », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no 2S, p. 02BC03, févr. 2014.
- [14] N. Tamura, M. Aono, H. Kishimura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Influence of Chemical Bonding States on Electrical Properties of Amorphous Carbon Nitride Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 121401, nov. 2012.
- [15] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, et H. Cachet, « Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 482, no 1-2, p. 41-44, juin 2005.
- [16] M. Aono, T. Harata, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Response to visible light in amorphous carbon nitride films prepared by reactive sputtering », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no 1S, p. 01AA03, janv. 2016.
- [17] « Larkin\_IRandRamanSpectroscopy\_PrinciplesAndInterpretation\_Ch2.pdf ».
- [18] S. Peponas, M. Lejeune, S. Charvet, M. Guedda, et M. Benlahsen, « Effect of the deposition gas pressure on the structure and mechanical stability of sputtered amorphous carbon nitride films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 212, p. 229-233, nov. 2012.

- [19] F. Alibart, O. Durand Drouhin, C. Debiemme-Chouvy, et M. Benlahsen, « Relationship between the structure and the optical and electrical properties of reactively sputtered carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 145, no 7-8, p. 392-396, févr. 2008.
- [20] A. Zambon, « Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique : lien structure-propriétés », p. 226.
- [21] S. A. A. Aziz et R. Awang, « Structural changes of a-CN<sub>x</sub> thin films induced by thermal annealing », Selangor, Malaysia, 2018, p. 020011.
- [22] S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, et W. I. Milne, « Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no 10, p. 5425-5430, mai 2001.
- [23] A. Slami et N. Benramdane, « Manual Method for Measuring the External Quantum Efficiency for solar cells », *E3S Web Conf.*, vol. 229, p. 01005, 2021.
- [24] Z. Li, C. C. Mercado, M. Yang, E. Palay, et K. Zhu, « Electrochemical impedance analysis of perovskite–electrolyte interfaces », *Chem. Commun.*, vol. 53, no 16, p. 2467-2470, 2017.
- [25] M. Burgelman, P. Nollet, et S. Degrave, « Modelling polycrystalline semiconductor solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 527-532, févr. 2000.
- [26] M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave, et P. Nollet, « Modeling thin-film PV devices », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 12, no 23, p. 143-153, mars 2004.
- [27] A. Niemegeers et M. Burgelman, « Numerical modelling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells », in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, Washington, DC, USA, 1996, p. 901-904.

## Liste des figures

- Figure 1** : Photo de l'équipement de pulvérisation réactive cathodique magnétron utilisé pour la production de couches minces d'a-CN<sub>x</sub>. ..... 64
- Figure 2** : Photos des plasmas observés pendant la gravure (etching) du substrat à gauche, pendant le dépôt des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> à droite. .... 65
- Figure 3** : Schéma de la chambre de dépôt sous vide utilisée..... 65
- Figure 4** : Photo d'un dessiccateur rempli de gel de silice utilisé pour le stockage des échantillons après le dépôt. .... 68
- Figure 5** : a) Montage électrochimique à trois électrodes utilisées pour l'électrodépôt de couches minces de PbO<sub>2</sub> par chronopotentiométrie, b) photo de couches de PbO<sub>2</sub> électrodéposées sur verre/FTO..... 70
- Figure 6** : a) Principe de conversion de PbO<sub>2</sub> en PbI<sub>2</sub> dans une solution de HI dans l'éthanol, b) Photo des films de PbI<sub>2</sub> obtenus après l'étape de conversion. .... 70
- Figure 7** : a) Conversion de PbI<sub>2</sub> en pérovskite par trempage dans une solution de MAI (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) dans l'isopropanol, b) photo des films de pérovskites obtenus, c) stockage des échantillons..... 72

<b>Figure 8 :</b> Deux jonctions élaborées dans cette étude, a) jonction p-n, b) jonction Schottky et c) le masque utilisé pour le dépôt de la couche métallique.....	73
<b>Figure 9 :</b> Evaporateur thermique utilisé pour le dépôt de contacts métalliques à l'arrière des jonctions étudiées dans cette thèse.....	74
<b>Figure 10 :</b> Diagramme d'énergie d'un contact métal/semi-conducteur type n (a) avant et (b) après contact, avec $\varphi_m > \varphi_s$ , à l'équilibre thermodynamique. ....	76
<b>Figure 11 :</b> Jonction verre/FTO/a-CN <sub>x</sub> /Au à caractériser (à gauche), courbe courant-tension obtenue à partir de cette jonction (à droite). ....	78
<b>Figure 12 :</b> Schéma du type de jonction p-n étudié dans ce travail. ....	79
<b>Figure 13 :</b> Accélérateur nucléaire disponible sur la plateforme SAFIR.....	80
<b>Figure 14 :</b> Schéma représentative des modes de vibration D et G pour les matériaux carbonés, b) Comparaison des spectres Raman typiques des carbones.....	83
<b>Figure 15 :</b> Schéma du facteur affectant la position et l'intensité des pics D et G. ....	84
<b>Figure 16 :</b> Spectres Raman obtenus sur deux échantillons d'a-CN <sub>x</sub> (D <sub>3</sub> et D <sub>5</sub> ) déposés avec différents paramètres de dépôt, a) spectres de l'échantillon D <sub>5</sub> obtenus à deux puissances laser différentes (1 et 5 mW), b) spectres de deux échantillons D <sub>3</sub> et D <sub>5</sub> obtenus à la même puissance laser (1 mW), c) spectres de l'échantillon D <sub>3</sub> à différentes puissances laser.....	85
<b>Figure 17 :</b> Photos montrant l'effet de la puissance laser utilisée durant la mesure sur l'échantillon. La puissance utilisée dans cette figure correspond à 5 mW. ....	86
<b>Figure 18 :</b> Schéma de principe d'un diffractomètre (à gauche) et un exemple de diffractogramme (à droite).....	88
<b>Figure 19 :</b> Description de la méthode de mesure de conductivité à 4 pointes.....	90
<b>Figure 20 :</b> Courbe courant-tension (I-V) dans l'obscurité (courbe continu en noir) et sous illumination AM 1,5 (courbe bleue en pointillés).....	91
<b>Figure 21 :</b> a) Montage de mesure courant tension avec un simulateur solaire. b) Porte-échantillon montrant la prise de contact sur l'échantillon.....	92
<b>Figure 22 :</b> Montage expérimentale de mesure de photo-courant (PC) utilisé pour la détermination de l'EQE.....	94
<b>Figure 23 :</b> Graphe montrant la variation de flux lumineux en fonction de la longueur d'onde..	95
<b>Figure 24 :</b> Montage utilisé pour les mesures de Mott-Schottky.....	97
<b>Figure 25 :</b> Fenêtre principale de SCAPS-1D.....	98

**Figure 26** : Fenêtre de définition de la structure de la cellule photovoltaïque..... 99  
**Figure 27** : Définition des types de recombinaison présents. .... 100

## Liste des tableaux

**Tableau 1** : Différents paramètres de dépôt pour les films minces d'a-CN<sub>x</sub> déposés pendant 20 minutes à 0,4 et 1 Pa par la technique de pulvérisation cathodique DC réactive au magnétron. . 67  
**Tableau 2** : Travaux de sortie des métaux utilisés dans notre travail à T= 300 K..... 76  
**Tableau 3** : Les liaisons détectables par FTIR dans un film mince d'a-CN<sub>x</sub>..... 87



---

# Chapitre III : Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physicochimique et optoélectroniques de nitrure de carbone amorphe

---

## Sommaire

1.	Introduction	108
2.	Analyses optoélectroniques et microstructurales de couches minces d'a-CN <sub>x</sub> à 0,4 et 1 Pa	108
2.1.	Résultats et discussion	108
2.1.1.	Test de stabilité des échantillons	108
2.1.2.	Caractérisations structurelles et chimiques	110
2.1.2.1.	Microscope électronique à balayage	110
2.1.2.2.	Techniques nucléaires (NRA, ERDA)	113
2.1.2.3.	Spectres FTIR d'absorption d'a-CN <sub>x</sub>	116
2.1.2.4.	Spectroscopie Raman	119
2.1.3.	Caractérisations optoélectroniques et électrochimiques	124
2.1.3.1.	Spectroscopie UV-Visible	124
2.1.3.1.1.	Coefficient d'absorption	124
2.1.3.1.2.	Extraction du gap (tracé de Tauc)	126
2.1.3.1.3.	Energie d'Urbach	129
2.1.3.2.	Conductivité électronique	131
2.1.3.3.	Mesures Mott Schottky : Démonstration de la formation de zones de charges d'espace dans les films a-CN <sub>x</sub>	138

3. Conclusion	144
Références	147
Liste des figures	148
Liste des tableaux	150

## **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons cherché à établir des corrélations entre les propriétés structurales et optoélectroniques des films minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>). Différents films d'a-CN<sub>x</sub> ont été déposés sur des substrats d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) en utilisant la technique de pulvérisation magnétron réactive en courant continu (DCMS). En maintenant le temps de dépôt constant (20 minutes), la puissance de dépôt appliquée et la pression partielle d'azote dans le plasma (%N<sub>2</sub>/(Ar + N<sub>2</sub>)) ont pris des valeurs incluses dans les gammes s'étendant de 50 à 250 W et 25 à 100 %, respectivement, la pression totale étant quant à elle maintenue à 0,4 ou 1 Pa. Les variations de la conductivité électrique, de la photoconductivité et des propriétés optiques (gap énergétique et énergie d'Urbach) des films déposés ont été étudiées en fonction du rapport %N<sub>2</sub>/(Ar + N<sub>2</sub>) et de la puissance de dépôt appliquée à l'aide de courbes courant- tension, de mesures de conductivité 4 pointes et par spectrophotométrie UV-Visible respectivement. La composition chimique des films a été déterminée par des techniques nucléaires (NRA et ERDA) tandis que l'hybridation entre le carbone et l'azote a été analysée par spectroscopie Raman et infrarouge FTIR.

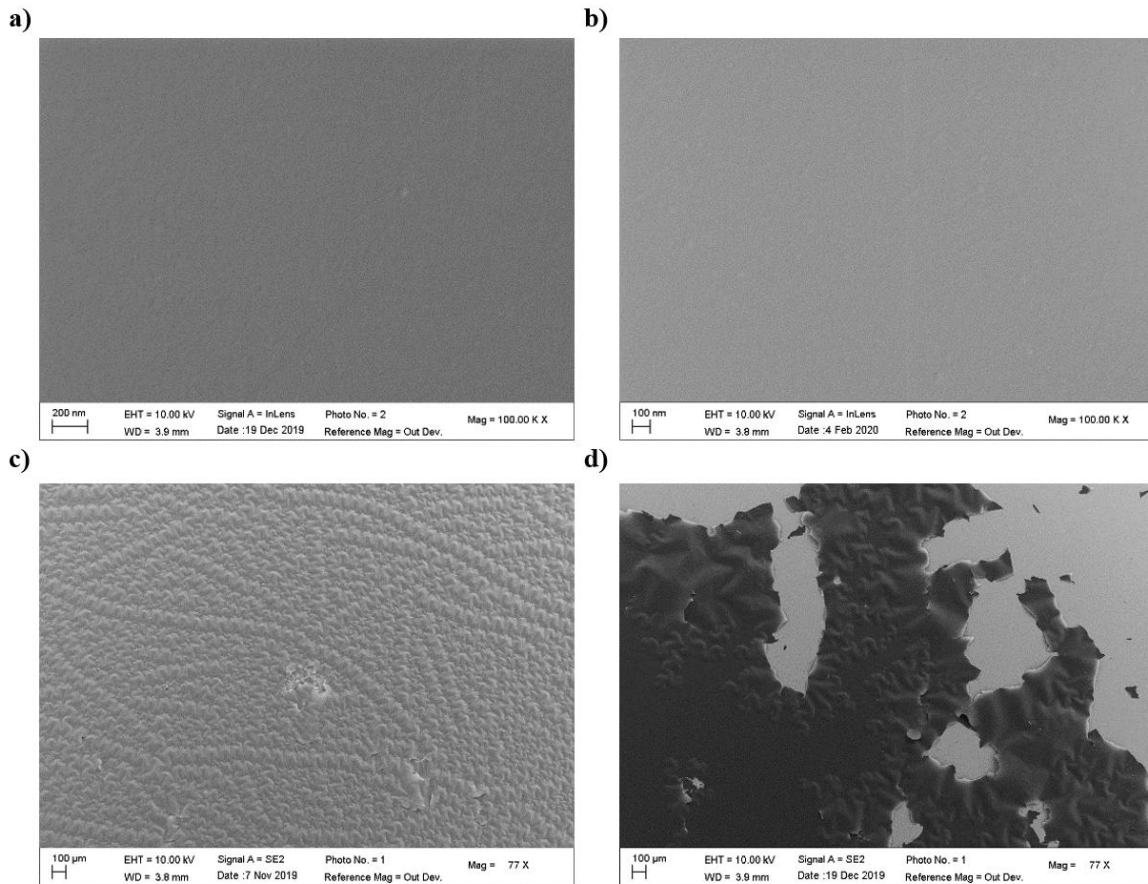
## **2. Analyses optoélectroniques et microstructurales de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> à 0,4 et 1 Pa**

### **2.1. Résultats et discussion**

#### **2.1.1. Test de stabilité des échantillons**

Dans cette partie de résultats, nous avons caractérisé deux séries d'échantillons élaborés par DCMS en utilisant deux valeurs de pression partielle différentes, 0,4 et 1 Pa. Pour chaque valeur de pression partielle, nous avons fait varier la puissance de dépôt et le pourcentage d'azote dans le plasma. Au cours de nos premières études, nous avons remarqué que les échantillons étaient très sensibles à l'air humide. Ceci nous a amené à utiliser un protocole précis pour protéger tous les échantillons et pouvoir les stocker pendant plusieurs semaines. Pour cela, nous avons fait quelques tests préliminaires sur les deux séries.





**Figure 1** : Images MEB des échantillons placés à : a) sous vide à sec, b) sous air sec à  $P_{atm}$ , c,d) sous air ambiant à  $P_{atm}$ .

La **Figure 1** représente une étude effectuée sur l'a-CN<sub>x</sub>. Nous avons déposé 3 échantillons identiques, c'est-à-dire synthétisés avec les mêmes paramètres de dépôt, dans trois environnements différents : un premier sous vide à sec, un deuxième sous air sec, et le troisième sous air ambiant, les deux derniers étant ainsi sous pression atmosphérique.

A l'issue de ces quelques tests, nous avons remarqué une dégradation grave de l'échantillon stocké à l'air ambiant, avec l'apparition de structures en forme de cordons de téléphone (voir **Figure 1c**) et/ ou de phénomènes de déchirures et de décollements du film (voir **Figure 1d**), alors que les deux autres échantillons sont restés stables et intacts (**Figure 1a** et **b**). On peut donc supposer d'après les dégradations observées sur l'échantillon stocké à l'air ambiant qu'il y a un effet d'au moins l'une des espèces O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O toutes présentes dans l'air ambiant sur la stabilité des films d'a-CN<sub>x</sub> stockés dans ce milieu. Cependant, vu la très grande stabilité observée pour ces

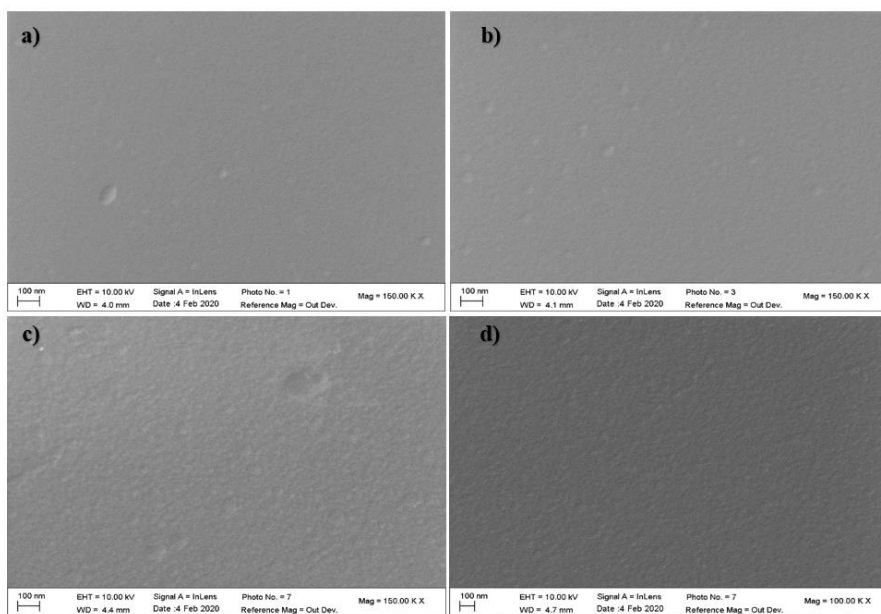
films lorsqu'ils sont stockés à l'air sec, nous pouvons supposer que les molécules d'eau sont seules responsables des dégradations observées à l'air ambiant.

Sur la base de ces observations, nous avons choisi de toujours conserver les échantillons dans un dessiccateur rempli d'air asséché par la présence de gel de silice.

## 2.1.2. Caractérisations structurales et chimiques

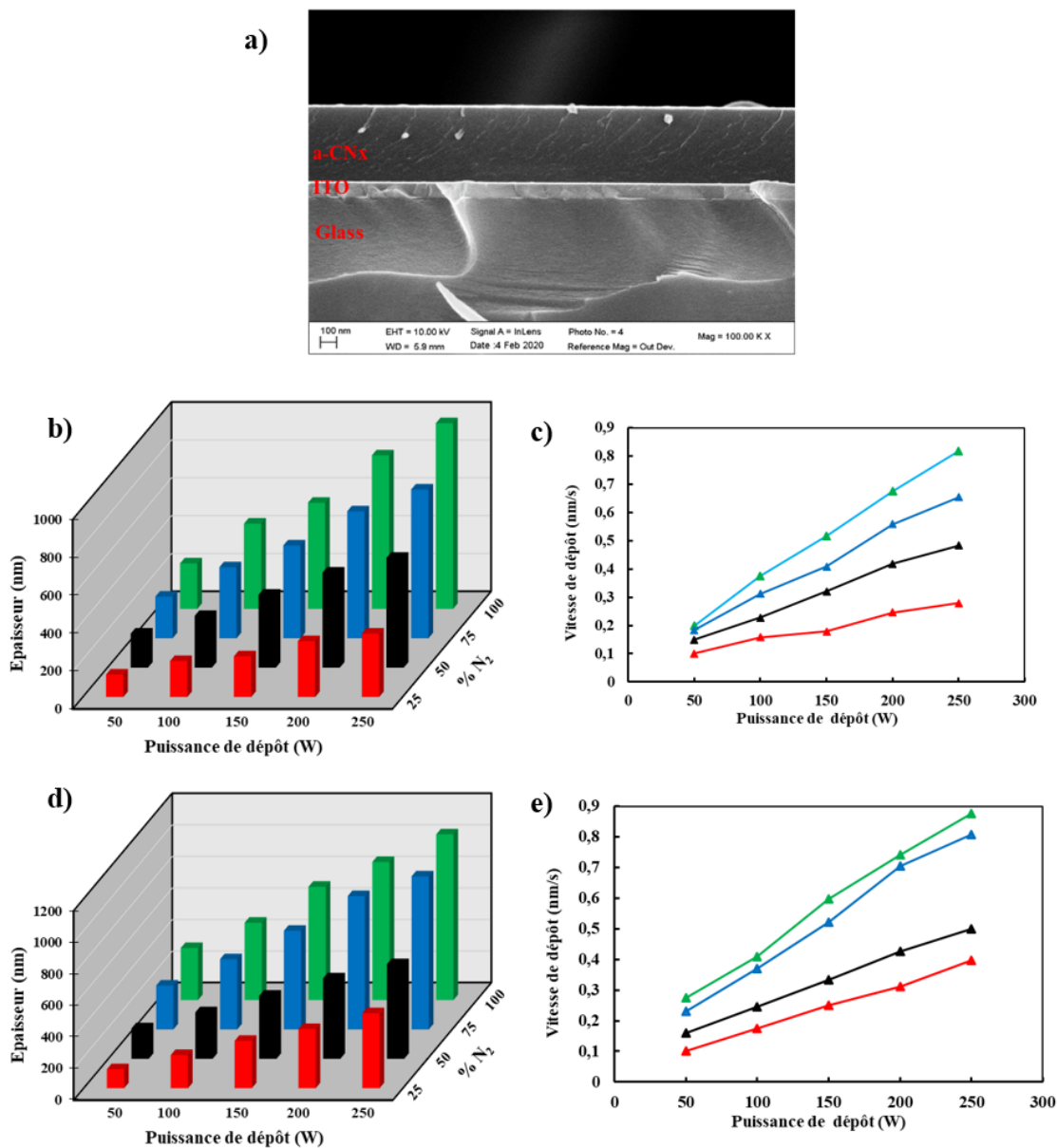
### 2.1.2.1. Microscope électronique à balayage

La **Figure 2a-d** montrent des images MEB de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> déposées sur ITO avec différents jeux de paramètres du dépôt. La morphologie des échantillons obtenus pour de faibles concentrations en azote et de faibles puissances ( $D_1$  et  $Z_1$ ) est clairement plus uniforme, avec peu de caractéristiques topographiques discernables. La morphologie des échantillons obtenus pour de fortes concentrations d'azote et des puissances élevées ( $D_{11}$  et  $Z_{11}$ ) est beaucoup plus texturée, montrant des grains d'a-CN<sub>x</sub> clairement identifiables. Les caractéristiques morphologiques des échantillons  $D_{11}$  et  $Z_{11}$  sont également beaucoup plus grandes.



**Figure 2** : Images MEB d'échantillons verre/ITO/a-CN<sub>x</sub> (vue de dessus) : a)  $D_1$ , b)  $Z_1$ , c)  $D_{11}$ , d)  $Z_{11}$ .

La section transversale de chacun de nos films d'a-CN<sub>x</sub> préparés avec différents jeux de paramètres de dépôt (voir **Tableau 1**) a été imagée par SEM-FEG (voir **Figure 3a**) afin de déterminer leur épaisseur.



**Figure 3 :** a) Image MEB de l'échantillon D<sub>3</sub> (verre/ITO/a-CN<sub>x</sub>), b,d) histogrammes et c,e) graphes montrant respectivement les variations de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt de films d'a-CN<sub>x</sub> en fonction de la puissance de dépôt et de la teneur en azote dans le plasma à b,c) 0,4 Pa, d,e) 1 Pa.

Comme le montre la **Figure 3b** et **d**, des films plus épais ont été obtenus en augmentant à la fois la puissance de dépôt et la teneur en azote. Cette augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la concentration de N<sub>2</sub> dans le plasma est simplement attribuée au plus grand nombre d'atomes d'azote réactifs disponibles pour réagir avec le carbone à la surface du substrat pour former le film d'a-CN<sub>x</sub>. De plus, des puissances DC de dépôt plus élevées induisent une

probabilité de réaction plus élevée entre les particules éjectées et la surface en croissance, fournissant un taux de croissance plus rapide et donc des films plus épais (à 250 W et 100 % N<sub>2</sub> à 1 Pa, la valeur d'épaisseur est proche de 1,1 µm) [1]. On peut supposer que cette augmentation de l'épaisseur avec le taux d'azote est également due à la formation de groupements plus volumineux (Csp<sup>3</sup> plus volumineux que Csp<sup>2</sup>). Cette suggestion pourra être vérifiée par spectroscopie Raman. On peut aussi proposer l'apparition d'une porosité à l'échelle atomique par rupture de chaînes à cause de la formation de groupements nitriles [2].

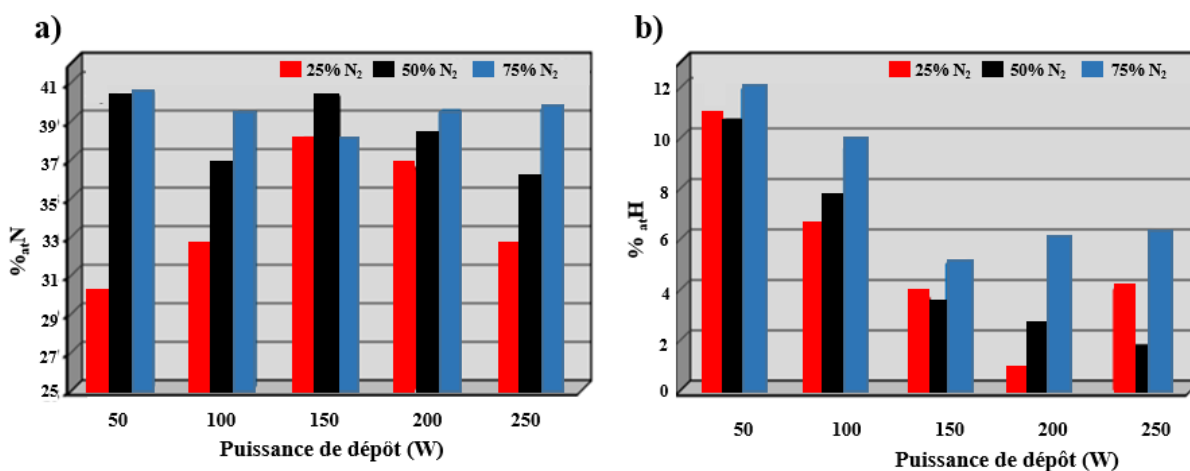
**Tableau 1 :** Les valeurs d'épaisseur et de vitesse de dépôt de tous les échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposées à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par pulvérisation magnétron DC.

Échantillons à 0,4 Pa	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Échantillons à 1 Pa	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
<b>D<sub>1</sub></b>	120	0,10	<b>Z<sub>1</sub></b>	120	0,10
<b>D<sub>2</sub></b>	190	0,16	<b>Z<sub>2</sub></b>	210	0,18
<b>D<sub>3</sub></b>	215	0,18	<b>Z<sub>3</sub></b>	300	0,25
<b>D<sub>4</sub></b>	295	0,25	<b>Z<sub>4</sub></b>	375	0,31
<b>D<sub>5</sub></b>	335	0,28	<b>Z<sub>5</sub></b>	475	0,40
<b>D<sub>6</sub></b>	180	0,15	<b>Z<sub>6</sub></b>	193	0,16
<b>D<sub>7</sub></b>	273	0,23	<b>Z<sub>7</sub></b>	295	0,25
<b>D<sub>8</sub></b>	385	0,32	<b>Z<sub>8</sub></b>	400	0,33
<b>D<sub>9</sub></b>	502	0,42	<b>Z<sub>9</sub></b>	510	0,43
<b>D<sub>10</sub></b>	580	0,48	<b>Z<sub>10</sub></b>	600	0,50
<b>D<sub>11</sub></b>	220	0,18	<b>Z<sub>11</sub></b>	278	0,23
<b>D<sub>12</sub></b>	375	0,31	<b>Z<sub>12</sub></b>	445	0,37
<b>D<sub>13</sub></b>	490	0,41	<b>Z<sub>13</sub></b>	625	0,52
<b>D<sub>14</sub></b>	670	0,56	<b>Z<sub>14</sub></b>	845	0,70
<b>D<sub>15</sub></b>	785	0,65	<b>Z<sub>15</sub></b>	970	0,81
<b>D<sub>16</sub></b>	240	0,20	<b>Z<sub>16</sub></b>	330	0,28
<b>D<sub>17</sub></b>	450	0,38	<b>Z<sub>17</sub></b>	490	0,41
<b>D<sub>18</sub></b>	620	0,52	<b>Z<sub>18</sub></b>	718	0,60
<b>D<sub>19</sub></b>	810	0,68	<b>Z<sub>19</sub></b>	890	0,74
<b>D<sub>20</sub></b>	980	0,82	<b>Z<sub>20</sub></b>	1050	0,88

D'après la **Figure 3c** et **e**, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance de dépôt et le % de N<sub>2</sub>. L'augmentation de pression totale de 0,4 à 1 Pa favorise la vitesse de dépôt des couches mince d'a-CN<sub>x</sub>. Les valeurs des vitesses de dépôt mesurées ici sont en bon accord avec celles précédemment rapportées dans la littérature pour des films déposés dans des conditions expérimentales similaires [3].

### 2.1.2.2. Techniques nucléaires (NRA, ERDA)

L'évolution des quantités d'azote et d'hydrogène incorporées dans les films en fonction de la pression partielle de N<sub>2</sub> dans le plasma et de la puissance de dépôt appliquée a été déterminée en utilisant l'Analyse de Réaction Nucléaire (NRA) et l'ERDA respectivement (voir **Figure 4a** et **b**). Nous devons préciser ici que nous n'avions pas anticipé la présence de quantités substantielles d'hydrogène dans nos couches. Celle-ci a été révélée lors de mesures exploratoires réalisées à l'aide de la technique d'ERDA. Ce sont les pourcentages atomiques d'hydrogène détectés à cette occasion qui nous ont amenés à réaliser des mesures similaires de façon systématique sur tous les échantillons caractérisés.



**Figure 4 :** Variation du pourcentage atomique incorporé a) d'azote (%<sub>at</sub>N), b) d'hydrogène (%<sub>at</sub>H), en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle en azote dans le plasma. Tous les échantillons ont été déposés pendant 20 minutes à 0,4 Pa par pulvérisation réactive cathodique magnétron DC.

L'équation précédente (voir chapitre 2, section 2.1) est ensuite utilisée pour calculer les concentrations de C et N dans tous les échantillons. Les résultats sont reportés dans **Tableau 2**.

**Tableau 2 :** Tableau présentant tous les résultats donnés par NRA, ERDA et RBS sur tous les échantillons.

Échantillons	Carbon 10 <sup>17</sup> at/cm <sup>2</sup>	Azote Nda <sub>1</sub> (10 <sup>17</sup> at/cm <sup>2</sup> )	Hydrogène 10 <sup>17</sup> at/cm <sup>2</sup> )	Oxygen (10 <sup>17</sup> at /cm <sup>2</sup> )	%H	%N/(N+C)
Ref (N, H et O) respective	10,80		1,39	7		
D <sub>1</sub>	5,53	2,77	0,98		11	33,4
D <sub>2</sub>	10,3	5,47	1,09		6,5	34,5
D <sub>3</sub>	13,9	9,05	0,84		3,7	39,3
D <sub>4</sub>	20,1	11,6	0,23		0,8	36,5
D <sub>5</sub>	24,4	12,3	1,52		4	33,5
D <sub>6</sub>	7,9	6,45	1,71		11	44,8
D <sub>7</sub>	14,7	9,60	1,99		8,2	39,4
D <sub>8</sub>	19,9	14,1	1,15		3,3	41,4
D <sub>9</sub>	25,7	16,4	1,07		2,5	38,9
D <sub>10</sub>	31,5	18,1	0,84		1,7	36,5
D <sub>11</sub>	10,1	8,49	2,51		12,5	45,7
D <sub>12</sub>	17,50	13,4	3,2		9,7	43,2
D <sub>13</sub>	25,4	16,8	2,2		5,1	39,8
D <sub>14</sub>	31,9	22,9	3,5		6	41,7
D <sub>15</sub>	38,2	27,8	4,35		6,3	42

A des teneurs en azote faible dans le plasma (25 %, voir les histogrammes rouges sur la **Figure 4a**), le %N incorporé dans les films augmente fortement lorsque la puissance de dépôt augmente jusqu'à 150 W, puis il diminue lorsque la puissance de dépôt continue d'augmenter jusqu'à 250 W. Cependant, à des teneurs en N<sub>2</sub> plus élevées de 50 et 75 % dans le plasma (voir histogrammes noirs et bleu sur la **Figure 4a**), aucun changement notable (environ ± 3 % et ± 2 % respectivement) n'a été observé pour le pourcentage d'azote atomique présent dans les couches en fonction de la puissance de dépôt. Ce comportement suggère qu'une phase de saturation de l'introduction d'azote dans les couches d'a-CN<sub>x</sub> est atteinte à 50 et 75 % de N<sub>2</sub>. Autrement dit, la



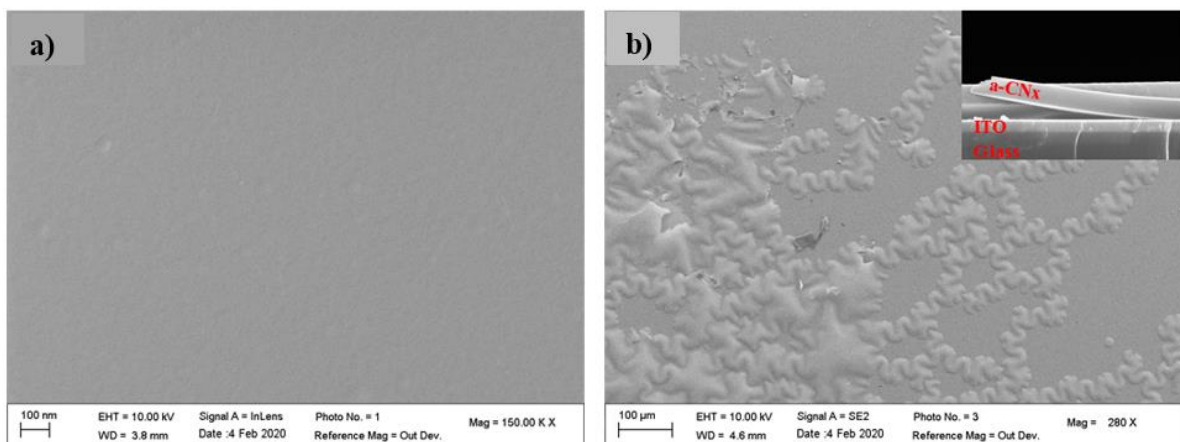
quantité d'azote atomique incorporée dans les échantillons d'a-CN<sub>x</sub> n'est plus affectée par la puissance de dépôt pour des teneurs en N<sub>2</sub> très élevées dans le plasma [4].

De plus, l'évolution du %<sub>at</sub>N atomique incorporé dans les films en fonction de la teneur en N<sub>2</sub> dans le plasma suit deux régimes comme suggéré par plusieurs études antérieures [17], [19], [30]. A faible puissance de dépôt (50 W), les atomes d'azote sont rapidement incorporés très efficacement dans le matériau carboné lorsque le pourcentage de N<sub>2</sub> dans le plasma augmente. Cependant, à des puissances de dépôt plus élevées (> 50 W, sauf 150 W), un seul régime linéaire d'incorporation d'azote atomique est observé lors de l'augmentation de la teneur en N<sub>2</sub> dans le plasma. De telles variations vont dans le sens des rapports précédents publiés par d'autres équipes de recherche travaillant sur les films d'a-CN<sub>x</sub> [31], [32]. Ainsi, le % N incorporé dans les films augmente rapidement lorsque des quantités faibles mais croissantes de N<sub>2</sub> sont introduites dans le gaz de pulvérisation. En revanche, lorsque la quantité de N<sub>2</sub> dans le plasma augmente encore, les couches obtenues semblent saturées en azote atomique et n'incorporent pas davantage d'azote atomique. Ce résultat (la variation de l'azote incorporé à puissance fixe) a également été observé sur des dépôts d'a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation magnétron en radiofréquence sur des substrats de silicium dopé n [6] et par HDT (hybride) sur des substrats silicium Si(100) [5]. Neidhardet *et al.* ont également fait la même observation en utilisant la même technique de dépôt (pulvérisation réactive magnétron DC) [7].

On peut dire que le rapport %N/(N+C) ne dépend pas seulement de la teneur d'azote dans le plasma, mais certainement aussi de la puissance de dépôt, comme cela est vérifié dans notre étude présentée dans la **Figure 4**. Ce résultat est très important car les études réalisées à puissance élevée sont rares.

De plus, une quantité importante d'hydrogène a été détectée en utilisant l'analyse de détection de recul élastique (ERDA) dans tous les films a-CN<sub>x</sub> préparés. Cette découverte était inattendue car le mélange gazeux utilisé pour former le plasma était initialement exempt d'hydrogène (N<sub>2</sub> et Ar purs). La présence d'hydrogène dans les films pourrait en réalité résulter de l'absorption d'hydrogène par les films lors de l'exposition à l'humidité de l'air, par décomposition de l'eau. En fait, l'hydrogène peut facilement créer des liaisons C-H et N-H à partir des liaisons C=N et C≡N [10]. Comme le montre la **Figure 4b**, des %<sub>at</sub>H plus élevés sont détectés à des puissances de dépôt inférieures de 50 et 100 W, quel que soit le %N<sub>2</sub>. Il est remarquable ici de

mentionner que ces échantillons déposés à des puissances de dépôt inférieures présentaient des dégradations (détachement, cordons de téléphone) dans leur structure plusieurs jours après leur dépôt (voir **Figure 5b**), alors que les autres films présentaient une surface lisse sans aucune dégradation (voir **Figure 5a**) On peut raisonnablement penser que l'absorption d'hydrogène (en effet, l'oxygène n'a jamais été détecté par NRA dans nos études) induit dans les films un stress mécanique qui pourrait expliquer les dégradations qu'ils subissent pendant une exposition prolongée à l'humidité de l'air.



**Figure 5** : Images MEB (vues de dessus) de l'échantillon : a) D<sub>3</sub> intact, b) D<sub>6</sub> endommagé. Encart : image MEB (vue de profil) de l'échantillon D<sub>6</sub> endommagé.

### 2.1.2.3. Spectres FTIR d'absorption d'a-CN<sub>x</sub>

La **Figure 6** montre les spectres FTIR de films minces d'a-CN<sub>x</sub> déposés à 0,4 Pa sur la plage de nombres d'ondes de 1000 à 3000 cm<sup>-1</sup>. Les massifs de pics d'absorbance apparaissant dans les régions 2800-3000 cm<sup>-1</sup> et 3200-3500 cm<sup>-1</sup> peuvent être assignés aux liaisons C-H de type alcane et aux liaisons OH respectivement. Le pic d'absorbance de la liaison C-C peut être clairement observé à 1460 cm<sup>-1</sup>. Les deux pics qui pointent à 1642 cm<sup>-1</sup> et 2333 cm<sup>-1</sup> sont similaires à ceux observés pour des films de nitrure de carbone amorphe dans une étude publiée récemment dans la littérature [11]. Ils indiquent l'existence de liaisons C=N (sp<sup>2</sup>) et C≡N (sp<sup>1</sup>) des groupements chimiques imine et nitrile qui peuvent terminer une chaîne ou faire partie d'un cluster dans la structure des films, et ainsi contribuer à la formation et à l'étendue de la porosité. D'après ces résultats, il apparaît que l'intensité de la liaison C≡N montre un petit changement avec l'augmentation de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote dans le plasma, tandis que l'intensité de la liaison C=N reste la même pour les échantillons déposés à 25 et 50% N<sub>2</sub> (0,4 Pa **Figure 6a** et **b**) à différent puissance de dépôt. Une tendance arbitraire avec des intensités



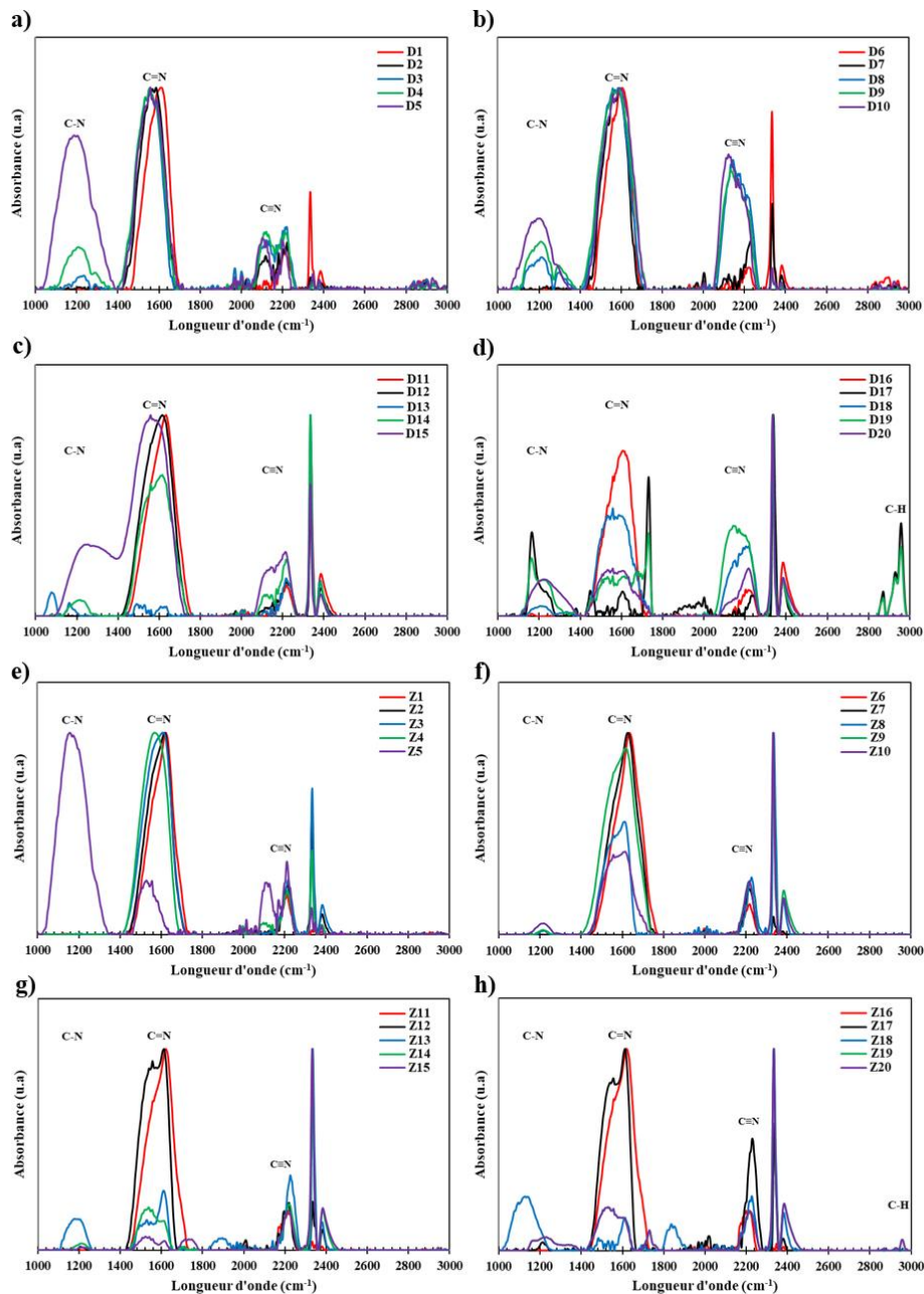
différentes à 75 et 100%N<sub>2</sub> avec les variations de puissance de dépôt (**Figure 6c et d**). En revanche, pour une pression totale plus élevée de 1 Pa, les intensités des pics C=N ne subissent aucun changement (**Figure 6e**) en fonction de la puissance de dépôt pour de faibles pressions partielles d'azote. On peut cependant noter une exception (diminution) à 250 W. Cependant, le plus souvent, avec une augmentation de la pression partielle d'azote, l'intensité diminue légèrement lorsque la puissance de dépôt augmente de 100 à 250 W.

D'autre part, pour les liaisons C-N (sp<sup>3</sup>), une augmentation remarquable des intensités de ces pics est observée en fonction de la pression partielle de N<sub>2</sub> et de la puissance de dépôt (**Figure 6a-c**). En revanche, pour une forte augmentation de la pression partielle de N<sub>2</sub> à 100% et différentes puissances de dépôt, ces intensités ne montrent aucune tendance. Avec une augmentation de la pression totale à 1 Pa, ce type de liaison n'existe qu'à des fortes puissances de dépôt (250 W, voir Figure 7e), ainsi qu'à forte pression partielle en N<sub>2</sub> et pour une puissance de dépôt supérieure à 150 W (**Figure 6e-h**).

Il est important de noter que les liaisons C=N et C≡N sont détectés dans tous les films avec différentes intensités pour tous les échantillons, tandis que la liaison C-H n'a été détectée que sur quelques échantillons déposés à de fortes pressions partielles en N<sub>2</sub> (100%) (**Figure 6d-h**). Ces bandes suggèrent également une forte contamination des films par l'hydrogène lorsqu'ils sont exposés à l'environnement atmosphérique.

L'azote favorise la formation de liaisons sp<sup>1</sup> et sp<sup>2</sup> dans les structures, comme le révèlent les études de dynamique moléculaire rapportées par F. Weich *et al.* [12]. Comme indiqué précédemment, la variation de la puissance, de la pression partielle en N<sub>2</sub> et de la pression totale dans la chambre de dépôt peuvent affecter à la fois la nature et les tailles des particules dans le plasma et donc la nature de l'état d'hybridation C/N au sein des films déposés.

Pour une pression totale de 0,4 Pa, l'analyse des différentes intensités révèle que l'augmentation de la puissance de dépôt et de la pression partielle entraîne l'augmentation des composantes polymériques telles que les chaînes oléfiniques contenant de l'azote, plutôt que les environnements aromatiques (c'est-à-dire les fractions atomiques C-Nsp<sup>2</sup> et C-Csp<sup>2</sup>).



**Figure 6 :** Spectres FTIR correspondant aux échantillons : a) D<sub>1-5</sub>, b) D<sub>6-10</sub>, c) D<sub>11-15</sub>, d) D<sub>16-20</sub>, e) Z<sub>1-5</sub>, f) Z<sub>6-10</sub>, g) Z<sub>11-15</sub>, h) Z<sub>16-20</sub>. Les échantillons D<sub>1-20</sub> ont tous été déposés à 0,4 Pa alors que les échantillons Z<sub>1-20</sub> ont été déposés à 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes. %N<sub>2</sub> : a, e) 25%, b, f) 50%, c, g) 75% et d, h) 100 %.

Cette grande variété de structures possède des caractéristiques physico-chimiques complexes et se forment dans le plasma et à la surface du film en croissance. Il est compliqué de distinguer les groupements fonctionnels C/C et C/N (quel que soit le type de liaison entre les deux) en se basant sur la spectrométrie FTIR qui ne nous donne que des informations sur la présence et l'hybridation de l'azote atomique. D'autres informations complémentaires concernant les

caractérisations structurales (liaison, groupes chimiques) seront récoltées par spectroscopie Raman.

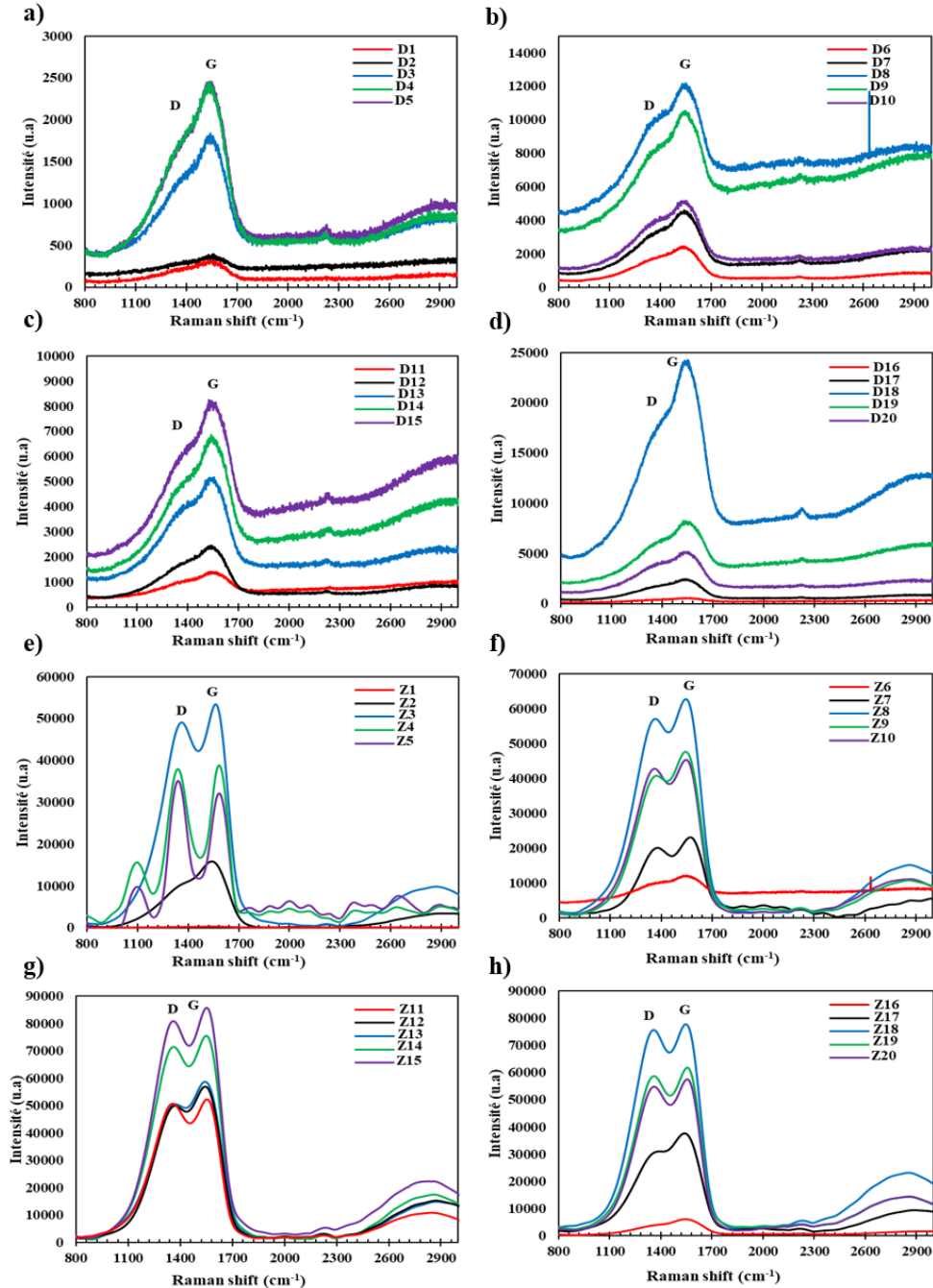
#### 2.1.2.4. Spectroscopie Raman

La **Figure 7** les caractéristiques des spectres Raman obtenus dans la région 800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes G et D se situent vers 1560 et 1360  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, pour l'excitation visible. La bande G (bande graphitique) est attribuée à l'étirement des liaisons des atomes  $\text{sp}^2$  présents dans les anneaux et les chaînes, tandis que la bande D (bande désordonnée) correspond aux modes de respiration des atomes  $\text{sp}^2$  dans les anneaux [6], [34], [35]. Les spectres Raman sont dominés par les sites  $\text{sp}^2$  car l'excitation résonne avec les états  $\pi$ .

Les spectres Raman obtenus étaient très similaires à ceux typiques des films de carbone amorphe [17], indiquant la présence d'un réseau de carbone amorphe dans les films. Les spectres Raman obtenus dans la **Figure 7** ont été ajustés en utilisant une combinaison des deux fonctions Lorentzien et Gaussien pour le pic D (centrée à  $1343 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) et pour le pic G (centrée à  $1570 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ ).

En ce qui concerne les liaisons carbone-azote et carbone-carbone possibles dans ces films, il est utile d'étudier la littérature concernant la caractérisation des films a-CNx et DLC dopés à l'azote [16], [17]. Les discussions dans la littérature sur les couches d'a-CNx sont basées sur l'affirmation fondamentale de la spectroscopie IR selon laquelle la condition pour l'absorption infrarouge d'une liaison est l'existence d'un changement du moment dipolaire pendant la vibration. Ainsi, de nombreuses études ont suggéré que les bandes observées pour les films a-CNx dans la gamme 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$  étaient dues aux liaisons polaires CN simples ( $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) ou doubles ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) [18]. Par conséquent, l'origine des bandes IR dans la plage 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$  a été interprétée comme étant la preuve de l'existence des liaisons hybridées  $\text{sp}^2$  actives par Raman (modes D et G) qui sont normalement inactives pour le mode IR des films DLC. La raison pour laquelle les bandes G et D du Raman sont devenues actives en IR est due à la rupture de la symétrie par l'insertion d'azote dans la structure hexagonale [19]. La position et l'intensité relative de ces bandes D et G dépendent de la structure et du désordre existant au sein des films d'a-CNx.

Dans la **Figure 7** les spectres ont été normalisés pour permettre la visualisation des changements de position et de forme des bandes D et G dans les spectres Raman des films a-CNx.



**Figure 7 :** Spectres Raman correspondant aux échantillons : a) D<sub>1-5</sub>, b) D<sub>6-10</sub>, c) D<sub>11-15</sub>, d) D<sub>16-20</sub>, e) Z<sub>1-5</sub>, f) Z<sub>6-10</sub>, g) Z<sub>11-15</sub>, h) Z<sub>16-20</sub>. Les échantillons D<sub>1-20</sub> ont tous été déposés à 0,4 Pa alors que les échantillons Z<sub>1-20</sub> ont été déposés à 1 Pa. Le temps de dépôt était toujours de 20 minutes. Le %N<sub>2</sub> était de a, e) 25, b, f) 50, c, g) 75 et d, h) 100 %.

Il est clair que lorsqu'une plus grande quantité d'azote est incorporée dans les films, les spectres deviennent plus asymétriques et un pic D est observé pour une puissance de dépôt supérieure à 100 W à différents teneurs en azote (25-100%) pour les échantillons élaborés à une pression totale de 0,4 Pa. Ceci suggère que le film contient plus de sp<sup>2</sup> et l'intensité des pics D et

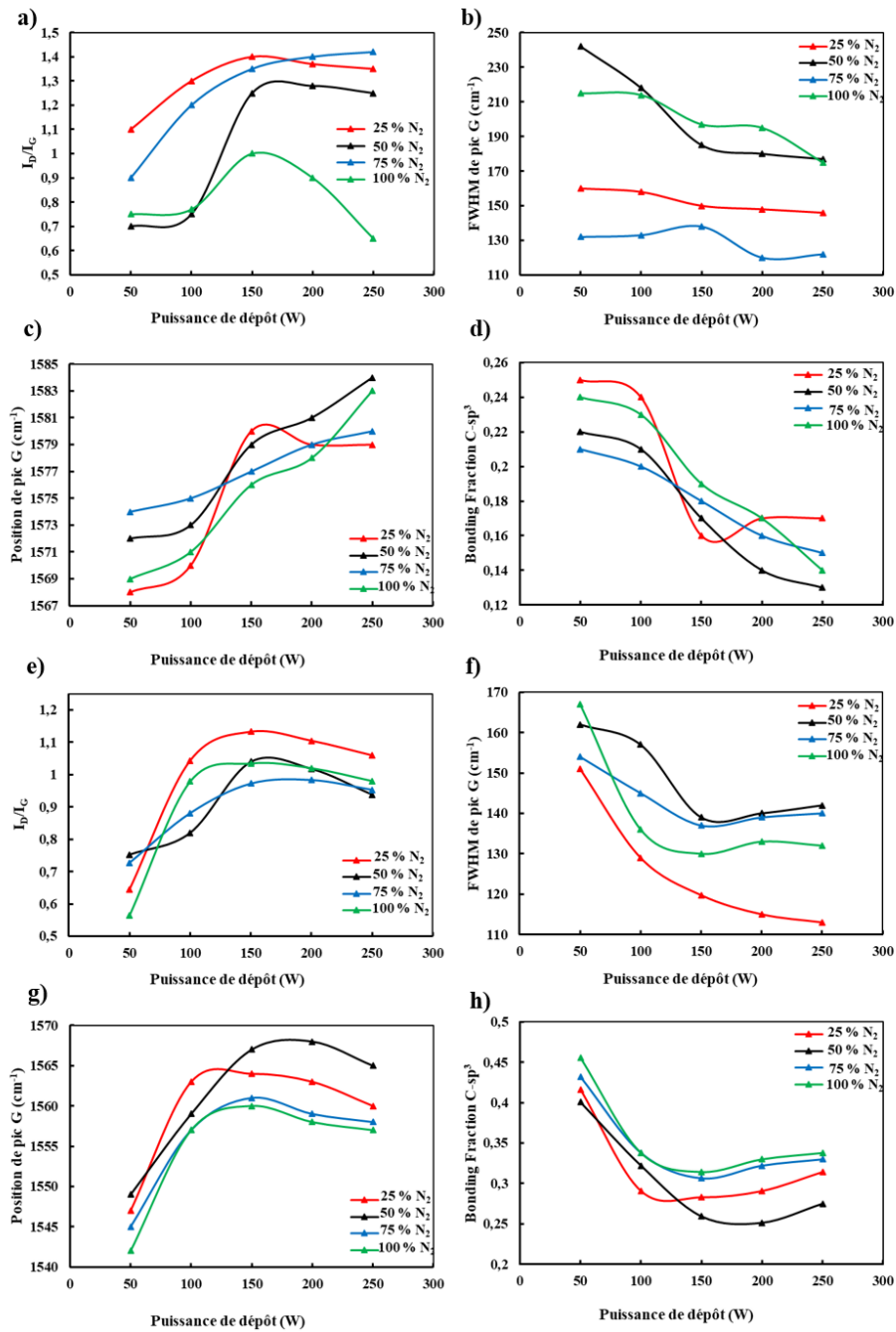
G augmente en fonction de la puissance de dépôt (voir **Figure 7a-d**). En revanche, pour les échantillons synthétisés à 1 Pa, les spectres sont toujours asymétriques, et le pic D est clairement observé dans tous les échantillons à des puissances de dépôt supérieures à 50 W sur toute la gamme du teneur en N<sub>2</sub> dans le plasma. Les intensités des pics augmentent en fonction des puissances de dépôt et de la pression partielle de diazote (voir **Figure 7e-h**). Une bande à 2200 cm<sup>-1</sup> a été observée avec une longueur d'onde d'excitation UV dans tous les films d'a-CN<sub>x</sub> ayant différentes teneurs en azote, différentes valeurs de puissance de dépôt et de pression totale. Cette bande correspond à l'azote terminal triplement lié au carbone (C≡N, nitrile), en accord avec les résultats du FTIR issus de la littérature [16]. Un large pic qui est observé dans la gamme de 2700-3000 cm<sup>-1</sup> correspond aux modes de vibration des liaisons C-H, ce qui est expliqué par une faible contamination atmosphérique de surface par suite de la décomposition de l'eau, et qui est déjà confirmée par les résultats NRA (**Figure 4b**).

En fait, le rapport d'intensité intégré ( $I_D/I_G$ ) des pics D et G, ainsi que la position et la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la bande G peuvent être utilisés tous ensemble pour comprendre les arrangements structuraux de C et N dans les films a-CN<sub>x</sub>. La **Figure 8a** montre la dépendance de l' $I_D/I_G$ , la position et la largeur totale à mi-hauteur de la bande G par rapport à la puissance de dépôt et la teneur en azote dans le plasma à une longueur d'onde d'excitation de 432 nm. Le rapport  $I_D/I_G$  est utilisé pour donner une évaluation qualitative du désordre induit dans les domaines sp<sup>2</sup> et est également lié au regroupement de la phase sp<sup>2</sup>.

Le rapport  $I_D/I_G$  augmente lors de l'augmentation de la puissance de dépôt de 50 à 250 W pour les deux pressions total (0,4 et 1 Pa) (voir **Figure 8a et e**). Une telle augmentation de  $I_D/I_G$  à des puissances de dépôt plus élevées pourrait être attribuée soit à l'augmentation du nombre de groupes sp<sup>2</sup> et/ou à l'ordre des sites sp<sup>2</sup> dans un mode plus aromatique avec des puissances de dépôt croissants [2], [6]. L'augmentation du rapport  $I_D/I_G$  est liée à l'augmentation du nombre et de la taille des clusters d'atomes sp<sup>2</sup> désordonnés [16].

La **Figure 8b et f** montrent que la FWHM diminue avec la puissance du dépôt jusqu'à 250 W pour tous les échantillons. Ces résultats sont cohérents avec le rapport  $I_D/I_G$ . La largeur de la bande G est liée au désordre structurel, qui correspond au désordre de la longueur et de l'angle de liaison sur les sites Csp<sup>2</sup>. Nous observons une diminution de la FWHM pour le pic G lorsque la puissance de dépôt augmente, et selon Ferrari *et al.* [13], la FWHM du pic G diminue si le désordre

augmente et peut correspondre également à une augmentation de la taille des domaines graphitiques [16].



**Figure 8 :** Graphes montrant la variation de : a-e)  $I_D/I_G$ , b-f) la FWHM du pic G, c-g) la position du pic G, d-h) la fraction de liaison C-sp<sup>3</sup>, en fonction de la puissance de dépôt appliquée et du %N<sub>2</sub> dans le plasma. Tous les échantillons ont été déposés pendant 20 minutes à a-d) 0,4 Pa et e-h) 1 Pa respectivement.



D'autre part, la position du pic G s'est déplacée vers un nombre d'onde plus élevé avec l'augmentation de la puissance de dépôt (voir **Figure 8c** et **g**) Cela peut être attribué à l'augmentation du nombre de groupes (clusters)  $sp^2$  dans l'a-CN<sub>x</sub>. Cela dit, il n'existe pas de relation claire avec le % d'azote dans le plasma. Ce résultat est confirmé par celui décrit dans le paragraphe précédent qui évalue la variation du rapport  $I_D/I_G$  avec la puissance de dépôt. De même, Ferrari *et al.* [13] ont rapporté qu'un déplacement de la position du pic G vers un nombre d'onde plus élevé est en fait lié à la fraction de liaison C- $sp^3$ , où le C- $sp^3$  peut être estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$C-sp^3 = (1600-K_G) / 127,3$$

Où  $K_G$  est la position du pic G, et la valeur de 127,3 est une valeur constante qui a été estimée par l'auteur.

Comme le montre dans la **Figure 8c** et **g**, des puissances de dépôt plus élevées ont favorisé un décalage plus important de la position du pic G, ce qui révèle une fraction de liaison C- $sp^3$  plus faible (**Figure 8d** et **h**). Cette situation suggère que l'état dominant du réseau C-C change de la configuration  $sp^3$  à  $sp^2$  dans les films déposés à des puissances de dépôt plus élevées. Il est remarquable ici de mentionner que les films déposés à des puissances de dépôt plus faibles présentaient des contaminations par l'hydrogène plus élevées (les échantillons de la série produite avec une puissance totale de 0,4 Pa (voir **Figure 4b**). Il se trouve que l'absorption d'hydrogène dans ces couches peut facilement casser les liaisons C = N (C- $sp^2$ ) pour former CH (C- $sp^3$ ) favorisant ainsi une fraction de liaison C- $sp^3$  plus élevée dans les films déposés à des puissances de dépôt inférieures.

Grâce à l'analyse des spectres Raman des films a-CN<sub>x</sub> préparés, on pourrait conclure que des puissances de dépôt plus élevées produisent des films a-CN<sub>x</sub> avec des clusters graphitiques plus grands et une fraction de liaison  $sp^3$  plus faible. Ceci est en fait vrai pour tous les films préparés à différentes concentrations d'azote et à différentes pressions totales. D'autre part, aucun impact clair de l'incorporation d'azote n'a été noté ni sur le rapport  $I_D/I_G$ , ni sur la position et la FWHM de la bande G. Cela peut être dû aux nombreuses possibilités de structures de liaison de l'azote au sein de film, où il n'est pas possible de distinguer les structures d'azote dans les anneaux et les chaînes. Ce résultat est en fait cohérent avec celui d'Aono *et al.* qui a suivi la variation du  $I_D/I_G$  en fonction de la concentration en azote et n'a noté aucune tendance significative [21].

En conclusion, nos résultats sur l'effet de la puissance de dépôt et la pression partielle d'azote sur les films a-C:N, montrent qu'une augmentation de la teneur en azote dans les films avec l'augmentation de la pression partielle d'azote dans le plasma et la puissance de dépôt, ce qui augmente également les sites CN aux dépens des sites de carbone liés CC lorsque la teneur en azote augmente dans les films. Le rapport  $I_D/I_G$  et la position du pic G augmentent en fonction de la puissance de dépôt alors que la FWHM du pic G diminue. Ceci indique une augmentation soit de la taille soit du nombre de sites  $sp^2$  ou du nombre de sites  $sp^3$ .

### 2.1.3. Caractérisations optoélectroniques et électrochimiques

#### 2.1.3.1. Spectroscopie UV-Visible

##### 2.1.3.1.1. Coefficient d'absorption

Les tracés de Tauc montrant la variation du terme  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  en fonction de  $h\nu$  ont été produits à partir des spectres UV-Vis obtenus pour nos différents films minces de nitrures de carbone amorphe afin de déterminer leur bande interdite optique ( $E_g$ ) correspondant à la différence des niveaux d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction. Dans le terme  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ ,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ ) du film mince à la longueur d'onde imposée et  $h\nu$  est l'énergie photonique en eV. La valeur du coefficient d'absorption a été calculée par l'équation de Beer-Lambert suivante [22] :

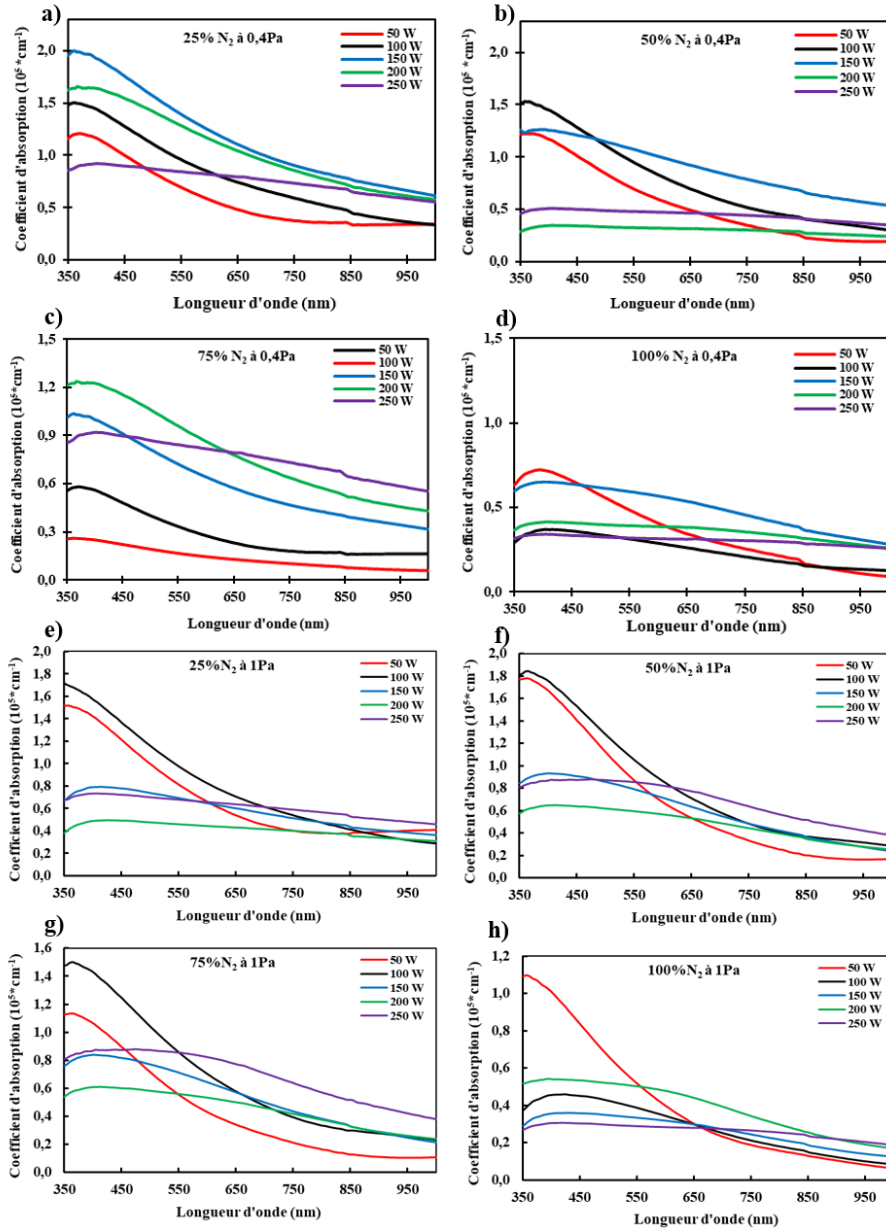
$$\alpha = 2,303 \frac{A}{d}$$

Où  $A$  est l'absorbance de la lumière à une longueur d'onde spécifique et  $d$  est l'épaisseur en nm dérivée des images MEB en coupe transversale des films préparés.

D'après la loi de Beer, il existe une infinité de coefficients d'absorption selon les valeurs de l'absorbance à chaque longueur d'onde. La **Figure 9** montre que pour chacune des couches déposées, il existe une zone de moyenne absorption pour laquelle le coefficient d'absorption est compris entre  $10^4$  et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  et qui correspond à des transitions entre les états étendus des deux bandes d'énergie (suivant la loi de Tauc) [3]. Une valeur favorable du coefficient d'absorption signifie qu'a-CN<sub>x</sub> est un absorbeur de lumière approprié pour les cellules solaires. Pour des teneurs faibles en N<sub>2</sub> (25%) et une pression totale de 0,4 Pa (voir **Figure 9a**), le coefficient d'absorption



augmente avec la puissance du dépôt jusqu'à 150 W pour atteindre une valeur optimale de  $2.10^5 \text{ cm}^{-1}$  puis diminue avec l'augmentation de la puissance.



**Figure 9** : La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons d'a-CNx élaborés par DCMS à une pression totale de : a-d) 0,4 Pa, e-h) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

De même, pour une pression totale de 1 Pa, le coefficient d'absorption augmente avec la puissance du dépôt jusqu'à 100 W pour atteindre une valeur optimale  $1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  puis diminue avec l'augmentation de la puissance (voir **Figure 9e**). Pour une teneur d'azote de 50 %, le coefficient d'absorption augmente jusqu'à 100 W pour atteindre une valeur maximale dans cette

série puis il diminue avec la puissance jusqu'à 250 W pour les deux valeurs de pression totale différentes (**Figure 9b** et **f**), Il en est de même lorsque la teneur en N<sub>2</sub> est de 75% (voir **Figure 9g**). Pour une teneur d'azote de 100%, quelle que soit la pression totale, la variation du coefficient d'absorption ne semble pas suivre une variation logique, mais il est généralement plus petit, de l'ordre de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, que pour toutes les autres teneurs en N<sub>2</sub> (25, 50 et 75% N<sub>2</sub>) (voir **Figure 9d** et **h**).

Harata *et al.* ont caractérisé une couche d'a-CN<sub>x</sub> sur SiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique magnétron réactive RF et ils ont observé que le coefficient d'absorption augmente avec la concentration d'azote [23], ce qui est en accord avec nos résultats seulement pour un faible %N<sub>2</sub> et une faible puissance du dépôt. Cela confirme que la technique de dépôt, et même les paramètres du dépôt et spécialement la puissance, agissent sur les caractéristiques des couches obtenues.

De même, Byers *et al.* [3] ont observé que le coefficient d'absorption augmente avec le % de N<sub>2</sub> et la puissance du dépôt, mais ils ont utilisé de faibles valeurs de puissance (50 et 100 W) et de faibles pressions en N<sub>2</sub>.

D'après notre résultat et comme indiqué sur la **Figure 9**, les seuls résultats qui sont en accord avec la littérature sont ceux correspondant à 25 et 50% de N<sub>2</sub> à faible puissance du dépôt (voir la **Figure 9a-b** et **e-f**). Cependant, il y a d'autres paramètres qui évoluent avec l'augmentation de la pression partielle de N<sub>2</sub> et la puissance de dépôt. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, l'épaisseur augmente également avec ces paramètres de dépôt. De plus, d'après la loi de Beer, l'autre paramètre important qui influe sur le coefficient d'absorption est l'absorbance qui peut diminuer fortement à cause de la rugosité et/ou de la porosité toutes les deux susceptibles d'apparaître à puissance de dépôt et teneur en N<sub>2</sub> élevées.

#### **2.1.3.1.2. Extraction du gap (tracé de Tauc)**

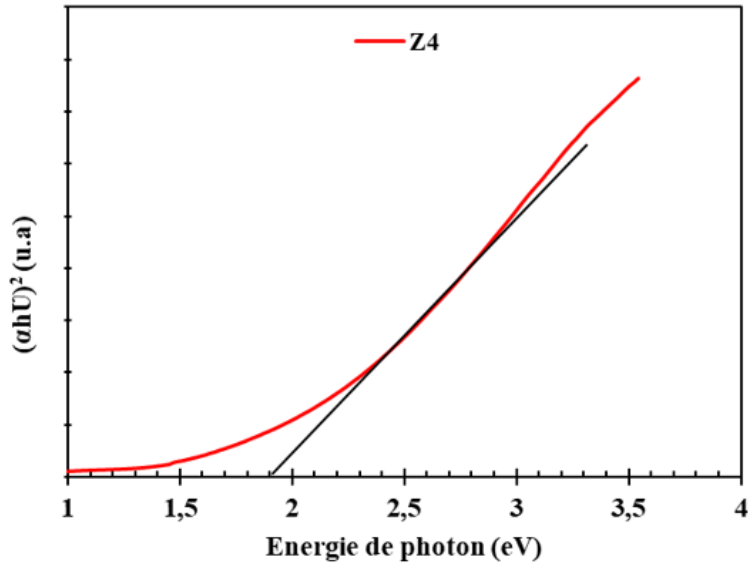
Il est possible d'utiliser les spectres de spectrophotométrie UV-Vis pour estimer la bande interdite (le gap) d'un semi-conducteur amorphe. On utilise des tracés de Tauc qui représentent la variation du terme  $(\alpha hv)^{1/n}$  en fonction de l'énergie photonique  $hv$ .  $n$  peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition dans le gap, soit 2 pour les transitions indirectes, soit 1/2 pour les transitions directes. Dans la littérature, c'est souvent la transition indirecte qui est utilisée mais elle s'est révélée inadéquate dans nos calculs car elle conduit à des valeurs anormales pour le gap.

Nous prendrons  $\frac{1}{2}$  comme valeur de  $n$  (nous supposons donc que la transition est directe). Les valeurs de  $E_g$  sont déterminées en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  et en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  (voir **Figure 10**).

On utilise pour cela l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Où  $A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure amorphe.  $\alpha$  est le coefficient d'absorption calculé à partir de la transmittance  $T$  par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert. Les lignes extrapolées ont été utilisées pour calculer le gap pour tous les échantillons préparés, d'après la courbe qui représente  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ .

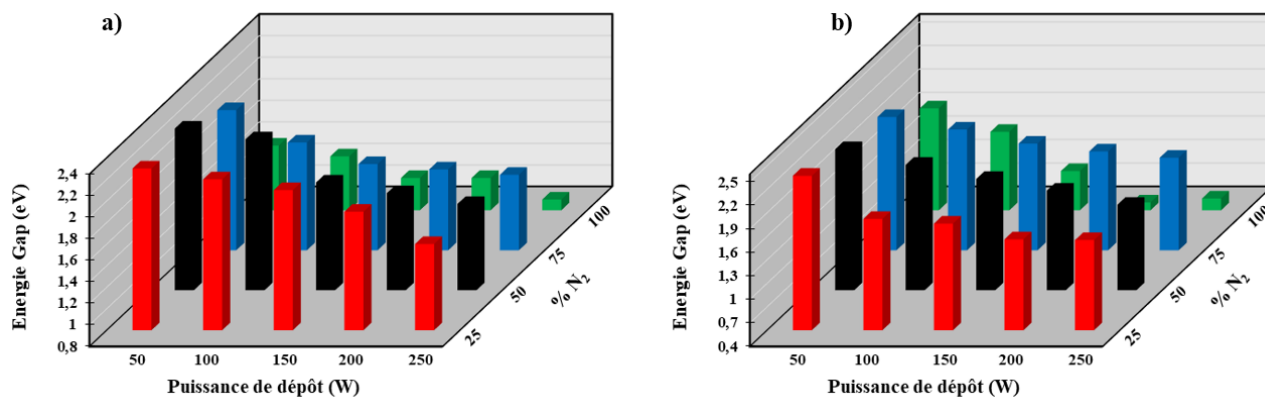


**Figure 10** : Tracé de Tauc pour l'échantillon Z4.

**Figure 11a** et **b** représentent la variation du gap en fonction de la puissance de dépôt et du %N<sub>2</sub> dans le plasma pour deux séries d'échantillons déposées à 0,4 et 1 Pa respectivement, sous forme d'histogramme 3D. Pour toutes les pressions partielles d'azote, le gap (ou énergie Tauc) diminue progressivement en fonction de la puissance de dépôt d'environ 2,3 eV à 50 W à 0,8 eV à 250 W pour les séries à 0,4 Pa et de 2,3 eV à 50 W à 0,55 eV à 250 W à 1 Pa (voir **Tableau 3**).

D'autre part, le gap diminue en fonction de la pression totale dans la chambre de dépôt (voir **Tableau 3**) à condition que le pourcentage d'azote soit inférieur à 50%. En revanche, pour

un pourcentage d'azote > à 50%, le gap augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'azote (voir les échantillons D<sub>10</sub>-D<sub>20</sub> et Z<sub>10</sub>-Z<sub>20</sub> dans **Tableau 3**).



**Figure 11** : Histogrammes 3D montrant la variation du gap en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de : a) 0,4 Pa, b) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

Cette diminution en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote dans le plasma peut être corrélée à la nature des liaisons créées au sein des films à puissance de dépôt élevée. Ainsi, la diminution du gap pour les films déposés à des puissances de dépôt plus élevées est probablement due à l'augmentation du nombre et de la taille des clusters graphitiques comme suggéré précédemment par l'analyse par spectroscopie Raman. Par ailleurs, l'augmentation du gap en fonction de la pression totale à puissance et teneur en azote élevées n'est pas encore bien comprise à ce jour, et davantage d'études portant sur cette famille de matériaux amorphes sont nécessaires pour combler ces lacunes.

Il s'agit d'un résultat marquant qui souligne l'importance d'optimiser la teneur en azote et la puissance du dépôt pour obtenir des couches d'a-CN<sub>x</sub> performantes en vue d'applications dans les cellules solaires à condition que leurs autres caractéristiques (optoélectroniques et physicochimiques) soient favorables également. Plus précisément, il faut vérifier si ces deux paramètres de dépôt influent sur les autres caractéristiques structurales et extrinsèques des films d'a-CN<sub>x</sub>.

Il faut rappeler ici que le spectre solaire a des photons avec des énergies allant de 1,2 à 3,3 eV. Par conséquent, un gap juste au-dessus de 1,2 eV est idéal pour maintenir une tension photovoltaïque maximale tout en garantissant que tous les photons entrants ont suffisamment d'énergie pour exciter les électrons dans le matériau actif [3].

**Tableau 3 :** Les propriétés optiques des tous les échantillons déposés à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par pulvérisation réactive magnétron DC.

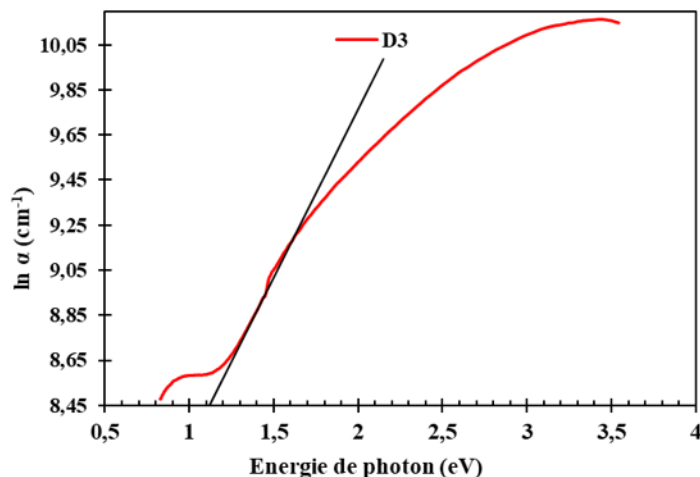
Échantillons à 0,4 Pa	Energie gap (eV)	Energie Urbach (eV)	Échantillons à 1 Pa	Energie gap (eV)	Energie Urbach (eV)
D <sub>1</sub>	2,3	0,7	Z <sub>1</sub>	2,35	0,5
D <sub>2</sub>	2,2	0,85	Z <sub>2</sub>	1,82	0,55
D <sub>3</sub>	2,1	1,10	Z <sub>3</sub>	1,76	0,65
D <sub>4</sub>	1,9	0,83	Z <sub>4</sub>	1,56	0,48
D <sub>5</sub>	1,6	0,7	Z <sub>5</sub>	1,55	0,40
D <sub>6</sub>	2,3	0,68	Z <sub>6</sub>	2,2	0,42
D <sub>7</sub>	2,2	0,77	Z <sub>7</sub>	2,0	0,48
D <sub>8</sub>	1,8	0,9	Z <sub>8</sub>	1,82	0,62
D <sub>9</sub>	1,7	0,6	Z <sub>9</sub>	1,67	0,42
D <sub>10</sub>	1,6	0,6	Z <sub>10</sub>	1,49	0,35
D <sub>11</sub>	2,1	0,6	Z <sub>11</sub>	2,1	0,4
D <sub>12</sub>	1,8	0,7	Z <sub>12</sub>	1,94	0,43
D <sub>13</sub>	1,6	0,85	Z <sub>13</sub>	1,76	0,52
D <sub>14</sub>	1,55	0,55	Z <sub>14</sub>	1,66	0,41
D <sub>15</sub>	1,5	0,5	Z <sub>15</sub>	1,58	0,35
D <sub>16</sub>	1,4	0,3	Z <sub>16</sub>	1,7	0,3
D <sub>17</sub>	1,3	0,4	Z <sub>17</sub>	1,4	0,35
D <sub>18</sub>	0,9	0,55	Z <sub>18</sub>	0,9	0,42
D <sub>19</sub>	0,8	0,45	Z <sub>19</sub>	0,5	0,3
D <sub>20</sub>	0,8	0,4	Z <sub>20</sub>	0,55	0,26

### 2.1.3.1.3. Energie d'Urbach

Un autre paramètre intéressant peut être extrait des spectres d'absorption UV-visible. Il s'agit de l'énergie de queue d'Urbach ( $E_u$ ). Cette énergie est liée au passage d'un électron d'un état localisé à un état étendu et caractérise le désordre dans le matériau. D'après la loi d'Urbach, l'équation du coefficient d'absorption est de la forme [25] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right)$$

Où  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption des films d'a-CN<sub>x</sub> dans la région visible et  $\alpha_0$  est une constante positive [26]. L'énergie d'Urbach a été calculée en déterminant la pente inverse de  $\ln(\alpha)$  tracée en fonction de l'énergie des photons (**Figure 12**).

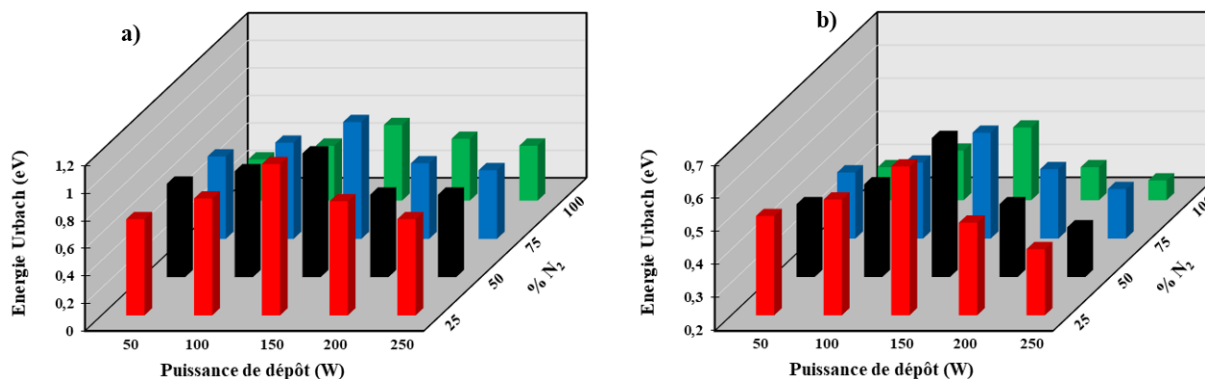


**Figure 12** : L'évolution de  $\ln \alpha$  en fonction de l'énergie de photon pour l'échantillon D<sub>3</sub> en vue du calcul de l'énergie d'Urbach.

En général, la queue d'Urbach des films d'a-CN<sub>x</sub> est principalement attribuée au désordre structural et aux états localisés associés aux matériaux désordonnés ou à faible cristallinité. Plus précisément,  $E_u$  est lié à la quantité de désordre près du bord de la bande [50]. Comme le montre la **Figure 13**, l' $E_u$  a tendance à augmenter avec l'augmentation de la puissance de dépôt jusqu'à 150 W, puis à diminuer pour des puissances de dépôt plus élevées.

De plus, l'énergie d'Urbach diminue en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma et de la pression totale dans la chambre de dépôt. L'augmentation de l'énergie d'Urbach en fonction de la puissance de dépôt à pression partielle fixe peut-être attribuée à l'augmentation des états C-N  $sp^2$  conduisant à un plus grand désordre dans la structure [39]. Ceci semble cohérent avec les résultats de FTIR. A pression partielle fixe, les intensités des liaisons C-N augmentent avec la puissance de dépôt (**Figure 6**). En d'autres termes, à des puissances de dépôt faibles, la structure dominante est de type graphite avec un désordre structural réduit. Ainsi, à ces puissances de dépôt inférieures à 150 W, la présence de structures désordonnées C-N  $sp^2$  a conduit à une augmentation des énergies d'Urbach et à une diminution du gap. En effet, plusieurs chercheurs avaient associé une réduction du gap à une augmentation de l'énergie d'Urbach [47]. Une

observation similaire peut être notée ici, où les films déposés à une puissance de dépôt inférieure à 150 W présentent des gaps faibles et une plus grande énergie d'Urbach.



**Figure 13 :** Histogrammes 3D montrant la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de : a) 0,4 Pa, b) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

A l'inverse, l'énergie Urbach diminue en fonction de pression partielle d'azote et de la pression totale, tout comme le gap, alors que le rapport  $I_D/I_G$  augmente peut-être en raison d'une augmentation des tailles et des nombres des clusters  $sp^2$ . Dans ce cas, on peut supposer que la quantité de carbone  $sp^2$  augmente d'une manière plus rapide que celle de C-N  $sp^2$ . Une telle diminution du gap pour une teneur élevée en azote (100%) peut s'expliquer par le fait que l'azote agit comme un atome pontant entre les clusters  $sp^2$ , contribuant ainsi à l'augmentation de leur taille. Bien qu'une telle suggestion semble logique, l'impact de la teneur en azote sur la teneur en domaines graphitiques et la structure des films n'ont pas suivi la même tendance et, par conséquent, la compréhension de l'influence de la teneur en azote sur le gap et l'énergie d'Urbach demeure insuffisante à ce jour, de même que celle de l'influence des différents types de liaisons présents dans les a-CN<sub>x</sub> sur leurs propriétés optoélectroniques.

### 2.1.3.2. Conductivité électronique

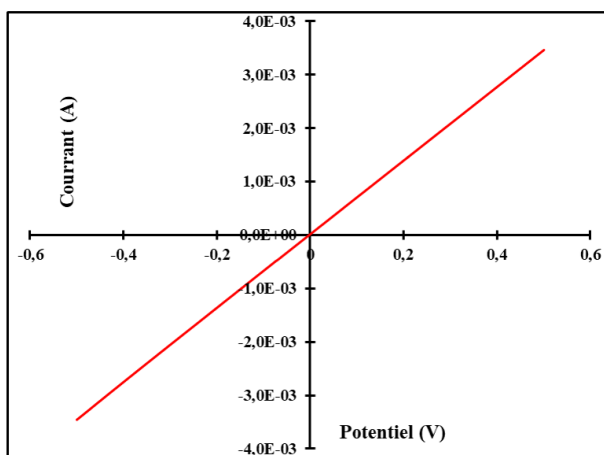
Les propriétés électroniques des nitrures de carbone amorphes dépendent principalement des états de liaisons à l'échelle locale et de leur structure. En fait, la conductivité électronique appréciable de ces films a été attribuée par certains à la présence de joints de grains riches en  $sp^2$  [52], dont les états  $\pi$  et  $\pi^*$  contrôlent les propriétés optoélectroniques de ces films [8].

La conductivité électrique des dépôts d'a-CN<sub>x</sub> a été déterminée à l'aide d'un montage développé au laboratoire qui est basé sur une technique à deux pointes, où deux fils en platine sont placés en contact direct avec la couche d'a-CN<sub>x</sub>. En appliquant une différence de potentiel variable entre les deux contacts, on peut mesurer la variation du courant en fonction de la tension appliquée et obtenir ainsi une courbe courant-tension. Toutes les mesures de conductivité des échantillons verre/ITO/a-CN<sub>x</sub> ont été réalisées sous l'obscurité. Les courbes courant-tension sont enregistrées entre -0,5 et 0,5 V et présentent une allure symétrique par rapport à l'offset (de 0 V) comme le montre la **Figure 14**.

Des courbes I/V ont été réalisées afin de déterminer la conductivité électrique des films minces a-CN<sub>x</sub>. La valeur de conductivité exprimée en S.cm<sup>-1</sup> a été calculée en multipliant la pente mesurée près du zéro par une constante de cellule apparente (L/S), comme indiqué dans l'équation ci-dessous :

$$\sigma = \text{Pente} * L / S$$

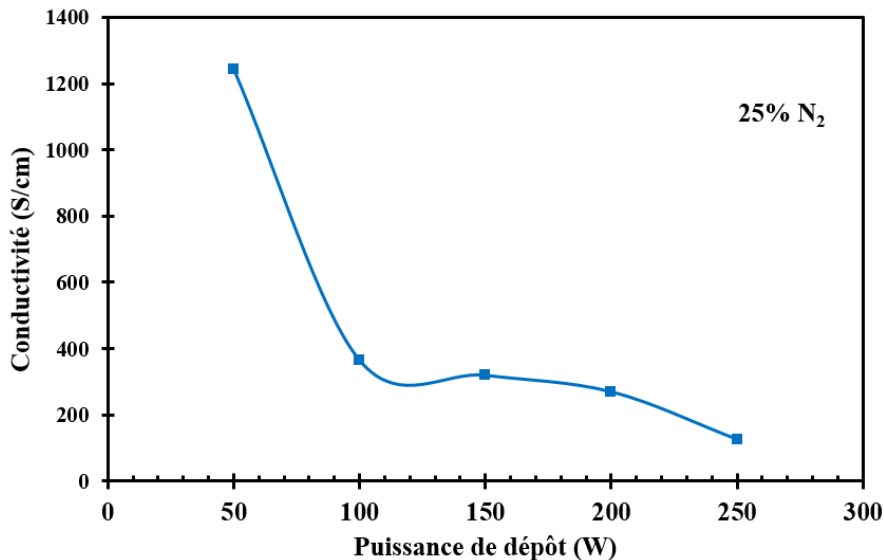
Où L et S correspondent respectivement à la distance entre les deux fils, et à la surface de contact entre les deux fils et l'échantillon.



**Figure 14** : Courbe courant-tension pour l'échantillon D<sub>3</sub>

Les valeurs de conductivités qui sont présentées dans la **Figure 15** correspondent à des échantillons déposés sous une pression partielle de 25% dans le plasma en utilisant différentes puissances de dépôt comprises entre 50 et 250 W. Une diminution importante de la conductivité est observée avec l'augmentation de la puissance de dépôt.





**Figure 15** : La variation de la conductivité de films d'a-CN<sub>x</sub> en fonction de la puissance de dépôt. Temps de dépôt : 20 minutes. Pression partielle en azote : 25%. Pression totale : 0,4 Pa.

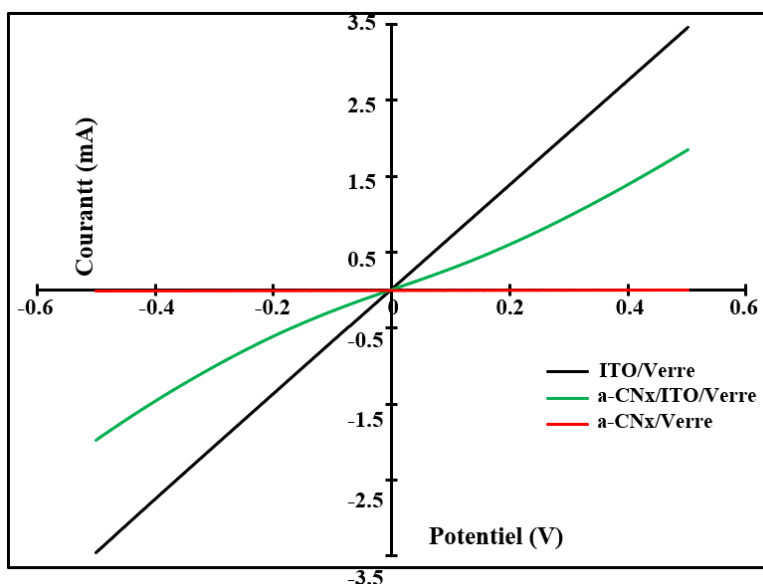
En effet, il avait déjà été démontré que la puissance de dépôt de la cible ainsi que la pression partielle d'azote peuvent modifier la structure des couches d'a-CN<sub>x</sub>, ce qui affecte par la suite leur conductivité électronique [21]. Ainsi, la baisse significative de la conductivité à des puissances de dépôt et pressions partielles en azote plus élevées pourrait être liée aux modifications structurales et chimiques des films, suggérant que les films préparés à des puissances de dépôt et des pressions partielles en azote plus élevées contiennent moins de domaines graphitiques riches en sp<sup>2</sup> et sont donc moins conducteurs. Cependant, la spectroscopie Raman et l'analyse du gap suggèrent que les films d'a-CN<sub>x</sub> préparés à des puissances de dépôt plus élevées présentent une teneur en sp<sup>2</sup> plus élevée et donc des valeurs de conductivité plus élevées sont attendues. Les indications contradictoires fournies par les mesures de conductivité électrique sont probablement dues à la contribution de l'ITO qui vient assurément fausser ces mesures de conductivité. Ces auteurs ont étudié la conductivité d'échantillons verre/ITO/a-CN<sub>x</sub> en utilisant la même technique de dépôt (pulvérisation réactive magnétron DC) mais avec des teneurs en azote plus faibles et une puissance de dépôt fixe de 200 W.

La **Figure 16** montre la grande différence de pentes des courbes I/V obtenues sur verre/ITO (courbe noir), verre/ITO/a-CN<sub>x</sub> (couleur verte) et verre/a-CN<sub>x</sub> (couleur rouge), confirmant ainsi la contribution du substrat ITO aux mesures de conductivité. Pour cette raison, les mesures de conductivité ont été réalisées sur des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> déposées sur des substrats de verre

nu en utilisant la technique de mesure de conductivité à 4 pointes qui repose sur la loi d'Ohm. Cette mesure de résistance permet de remonter à la résistivité en multipliant la résistance par l'épaisseur du film et un facteur multiplicatif.

$$\text{Résistivité} = \text{épaisseur} * \text{Résistance} * 4,53$$

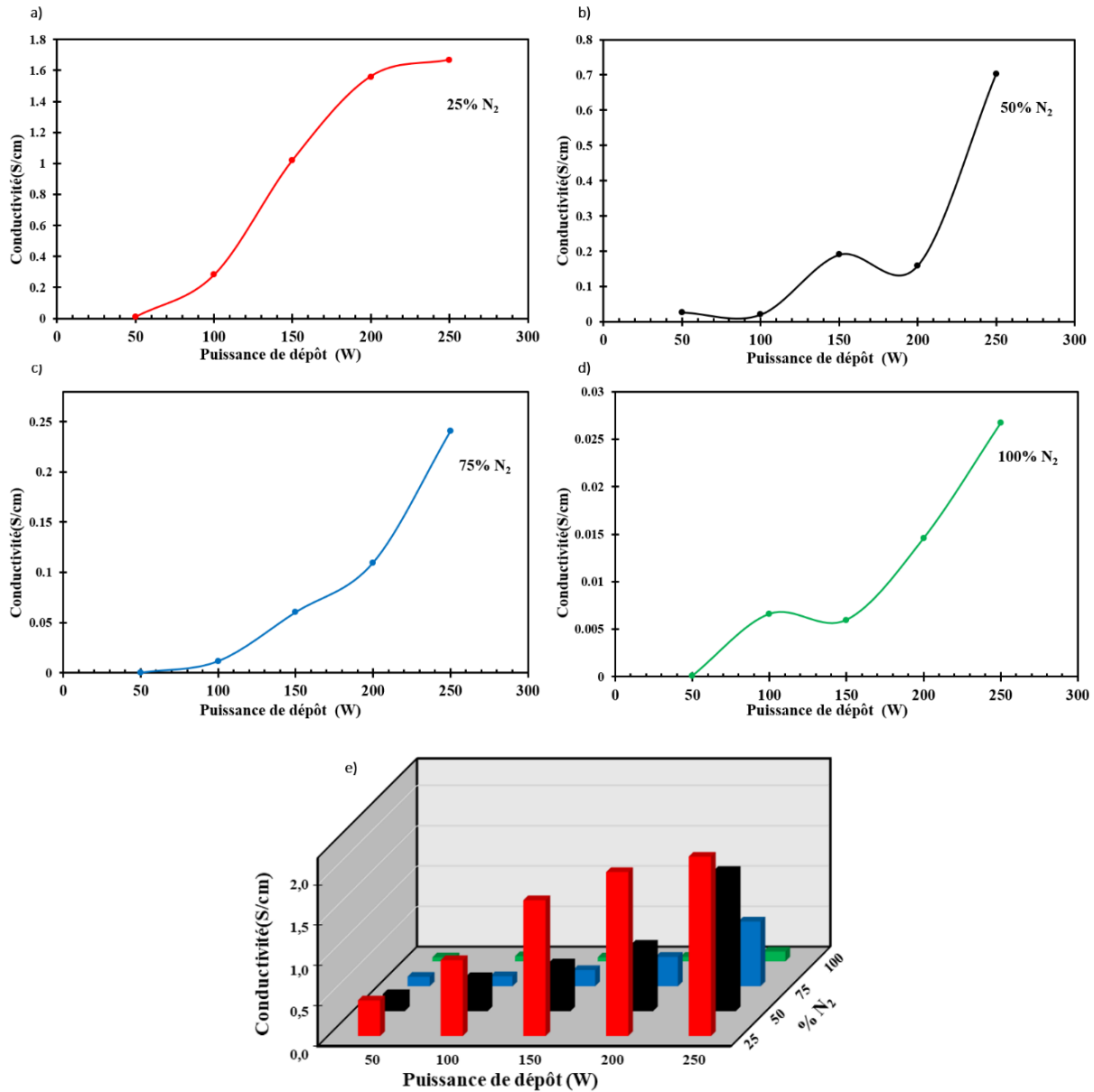
La conductivité peut alors être estimée en prenant l'inverse de la résistivité. Les valeurs de conductivité obtenues sont répertoriées dans la **Figure 17**.



**Figure 16** : Courbes I-V d'une couche d'a-CN<sub>x</sub> déposée dans les mêmes conditions sur verre nu (courbe rouge) et sur verre/ITO (courbe verte). La courbe I-V d'un substrat verre/ITO nu (courbe noire) est également fournie pour comparaison.

La **Figure 17** et le **Tableau 4** montrent que la conductivité des films d'a-CN<sub>x</sub> préparés à 0,4 Pa augmente avec une augmentation de la puissance de dépôt et diminue avec l'augmentation de la pression partielle en azote dans le plasma, ce qui est attribué à la plus grande teneur en domaines graphitiques C-sp<sup>2</sup> fournissant de plus nombreuses voies conductrices par percolation. L'augmentation de la conductivité en fonction de la puissance de l'ordre d'un facteur 10<sup>2</sup> à pression partielle d'azote fixe montre une transition des films semi isolants vers des films conducteurs. Ceci est confirmé par les résultats obtenus en UV-Visible (diminution du gap). Par contre, une augmentation de la pression partielle d'azote dans le plasma entraîne une diminution de la conductivité des films d'a-CN<sub>x</sub>. Ces mesures opérées sur des échantillons verre/a-CN<sub>x</sub> sont en bon accord avec les précédents résultats des mesures des rapports I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> qui montraient une

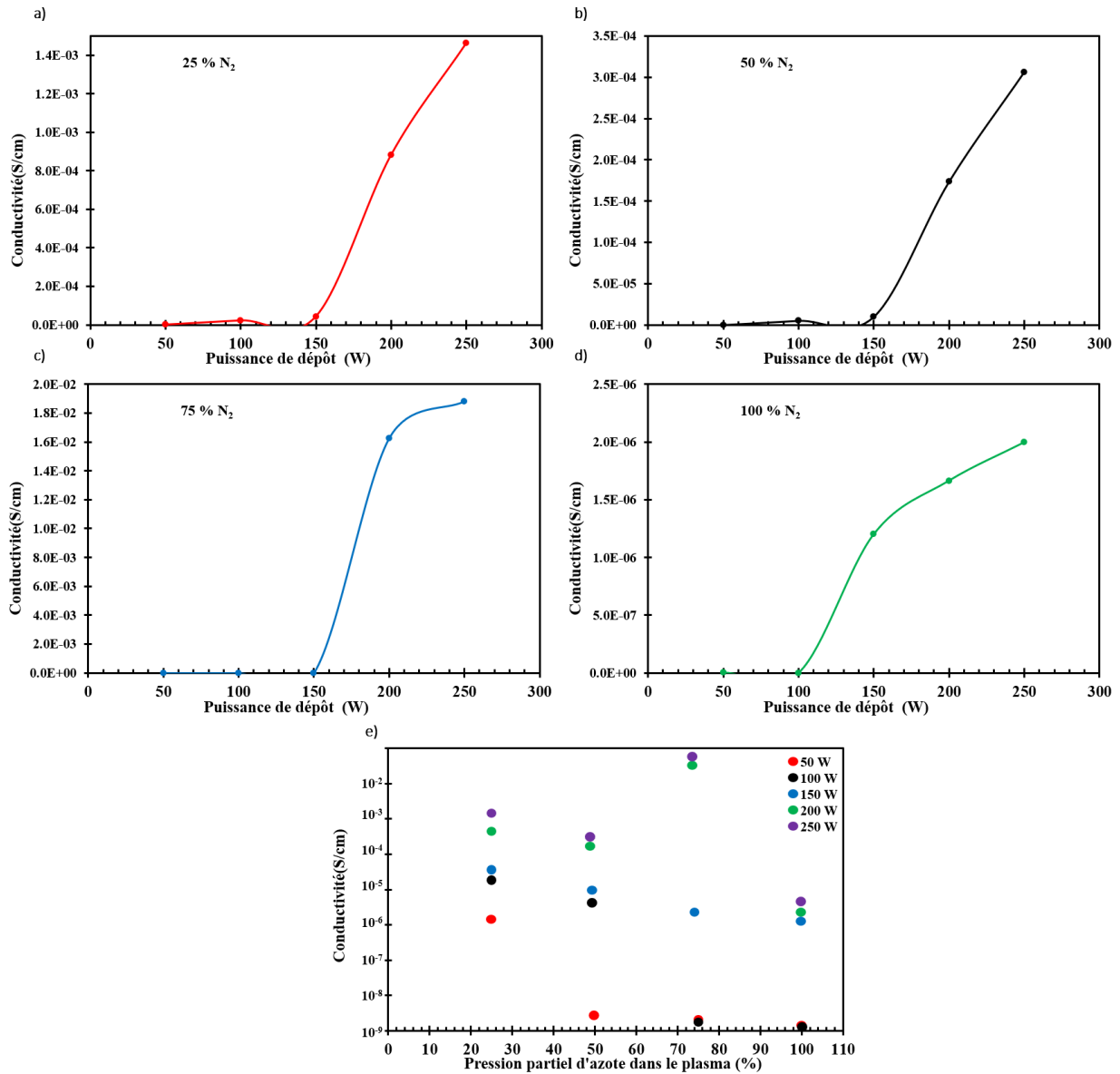
variation similaire, prouvant ainsi la compatibilité des résultats de conductivité électronique avec ceux de la spectroscopie Raman et de l'UV-Visible en fonction de puissance de dépôt seulement.



**Figure 17 :** Graphes représentant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sous une pression partielle de : a) 25 %, b) 50 %, c) 75 % et d) 100 %. e) Histogrammes 3D montrant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de 0,4 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

Pour une augmentation de la pression totale dans la chambre de dépôt de 0,4 à 1 Pa, la **Figure 18** montre la même tendance de variation de la conductivité en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote, mais avec des valeurs de conductivité nettement plus

faibles par rapport à celles des films déposés à 0,4 Pa. Par exemple, d’après la **Figure 17a** et le tableau 5, par comparaison des valeurs de conductivité des films déposés à 0,4 Pa et 25% N<sub>2</sub> (voir les films D<sub>1</sub>-D<sub>5</sub>) et des films déposés à 1 Pa et 25%N<sub>2</sub> (voir **Figure 18a** et les films Z<sub>1</sub>-Z<sub>5</sub>), il apparaît qu’une diminution de conductivité remarquable de l’ordre de 10<sup>4</sup> a été observée. La même observation peut être formulée pour les autres pressions partielles en azote.



**Figure 18 :** Graphes représentant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt pour des films d’a-CNx déposés sous une pression partielle de : a) 25 %, b) 50 %, c) 75 % et d) 100 %. e) graphe montrant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d’a-CNx déposés par DCMS sous une pression totale de 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

Nous avons démontré précédemment (voir **Figure 8**) que les films de nitrure de carbone amorphe préparés à de fortes puissances de dépôt ont une structure graphitique significative, contrairement à celle démontrée dans la littérature. La conductivité plus élevée observée dans les films préparés à des puissances de dépôt supérieures est le résultat de la structure graphitique qui contient une forte densité de niveaux d'énergie dans la région intermédiaire, ce qui induit une augmentation de la conduction électronique. Au contraire, la faible valeur de conductivité observée pour de faibles valeurs de puissance et de pression totale peut être attribuée au faible nombre de domaines graphitiques contenus dans l'a-CN<sub>x</sub>.

La baisse significative de la conductivité à une pression partielle en azote et une pression totale accrue peut être attribuée à des modifications structurales et chimiques des films. Cela suggère que les films préparés à des pressions totales élevées (1 Pa) et à des pressions partielles d'azote plus élevées contiennent moins de domaines graphitiques riches en sp<sup>2</sup> et donc moins de voies de percolation qui favorisent évidemment la conductivité dans les matériaux. Finalement, la variation de conductivité en fonction de la pression partielle d'azote ne confirme pas la diminution du gap, ni la variation arbitraire du rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> en fonction de la pression partielle d'azote. Ces résultats sont dus à l'existence de nombreux aspects du processus de dépôt et de leur impact sur les propriétés du film qui ne sont pas bien compris en raison du grand nombre de paramètres de dépôt.

**Tableau 4 :** Les conductivités et les résistivités des tous les échantillons déposées à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par DC magnétron.

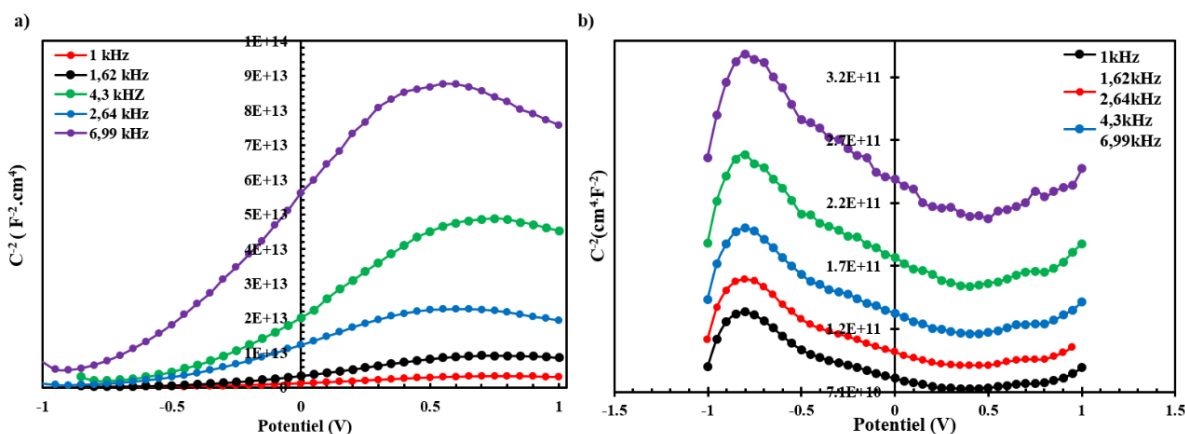
<b>Échantillons à 0,4 Pa</b>	<b>Résistivité (Ohm.cm)</b>	<b>Conductivité (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Échantillons à 1 Pa</b>	<b>Résistivité (Ohm.cm)</b>	<b>Conductivité (S.cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	84,67	1,18x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>1</sub></b>	965240	1,04x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>2</sub></b>	3,54	2,82x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>2</sub></b>	43796,4	2,28x10 <sup>-5</sup>
<b>D<sub>3</sub></b>	0,97	1,02	<b>Z<sub>3</sub></b>	22852,9	4,38x10 <sup>-5</sup>
<b>D<sub>4</sub></b>	0,64	1,56	<b>Z<sub>4</sub></b>	1132,11	8,83x10 <sup>-4</sup>
<b>D<sub>5</sub></b>	0,59	1,67	<b>Z<sub>5</sub></b>	682,869	1,46x10 <sup>-3</sup>
<b>D<sub>6</sub></b>	36,8	2,72x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>6</sub></b>	316677000	3,16x10 <sup>-9</sup>
<b>D<sub>7</sub></b>	47,8	2,09x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>7</sub></b>	196161	5,10x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>8</sub></b>	5,24	1,91x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>8</sub></b>	100170	9,98x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>9</sub></b>	6,25	1,06x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>9</sub></b>	5767,99	1,73x10 <sup>-4</sup>

<b>D<sub>10</sub></b>	1,41	7,05x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>10</sub></b>	3267,08	3,06x10 <sup>-4</sup>
<b>D<sub>11</sub></b>	71851	1,39x10 <sup>-5</sup>	<b>Z<sub>11</sub></b>	634948000	1,57x10 <sup>-9</sup>
<b>D<sub>12</sub></b>	86,9	1,15x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>12</sub></b>	952565000	1,05x10 <sup>-9</sup>
<b>D<sub>13</sub></b>	16,5	6,03x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>13</sub></b>	281472	3,55x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>14</sub></b>	9,11	1,10x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>14</sub></b>	61,5347	1,63x10 <sup>-2</sup>
<b>D<sub>15</sub></b>	4,14	2,41x10 <sup>-1</sup>	<b>Z<sub>15</sub></b>	53,135	1,88x10 <sup>-2</sup>
<b>D<sub>16</sub></b>	17036	5,87x10 <sup>-5</sup>	<b>Z<sub>16</sub></b>	560196000	1,79x10 <sup>-9</sup>
<b>D<sub>17</sub></b>	151,5	6,60x10 <sup>-3</sup>	<b>Z<sub>17</sub></b>	869683000	1,15x10 <sup>-9</sup>
<b>D<sub>18</sub></b>	167,5	5,97x10 <sup>-3</sup>	<b>Z<sub>18</sub></b>	832341	1,20x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>19</sub></b>	68,5	1,46x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>19</sub></b>	601261	1,66x10 <sup>-6</sup>
<b>D<sub>20</sub></b>	37,3	2,68x10 <sup>-2</sup>	<b>Z<sub>20</sub></b>	501261	1,99x10 <sup>-6</sup>

### 2.1.3.3. Mesures Mott Schottky : Démonstration de la formation de zones de charges d'espace dans les films a-CN<sub>x</sub>

Les mesures Mott-Schottky analysent l'évolution de la capacité d'une électrode semi-conductrice en fonction de la polarisation appliquée. Si une région de charge d'espace est formée à l'intérieur de l'électrode semi-conductrice, cette capacité devrait suivre la loi de Mott-Schottky, qui est donnée par l'équation décrite dans le **chapitre 2**.

La **Figure 19** montre un tracé typique de Mott-Schottky pour deux films CN<sub>x</sub> élaborés avec des conditions de dépôt différents dans une solution aqueuse de 0,1 M KCl.



**Figure 19** : Tracés de Mott-Schottky pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur un substrat verre/ITO à : a) 50 W, 50 % N<sub>2</sub> et 1 Pa, b) 50 W, 25 % N<sub>2</sub> et 0,4 Pa. Solution électrolytique : KCl (0,1 M) dans l'eau. Gamme de fréquence : 1 à 7 kHz.

D'après les tracés de Mott-schottky, des allures similaires ont été obtenus en fonction de fréquences entre 1 et 7 kHz, et les résultats obtenus dans le **Tableau 5** montrent qu'il y a aucune influence de fréquence sur les densités des porteurs, le type de semi-conducteur et potentiel de bande plat. Après cette observation, nous avons continué les mesures avec une fréquence fixe correspond à 4,3 kHz.

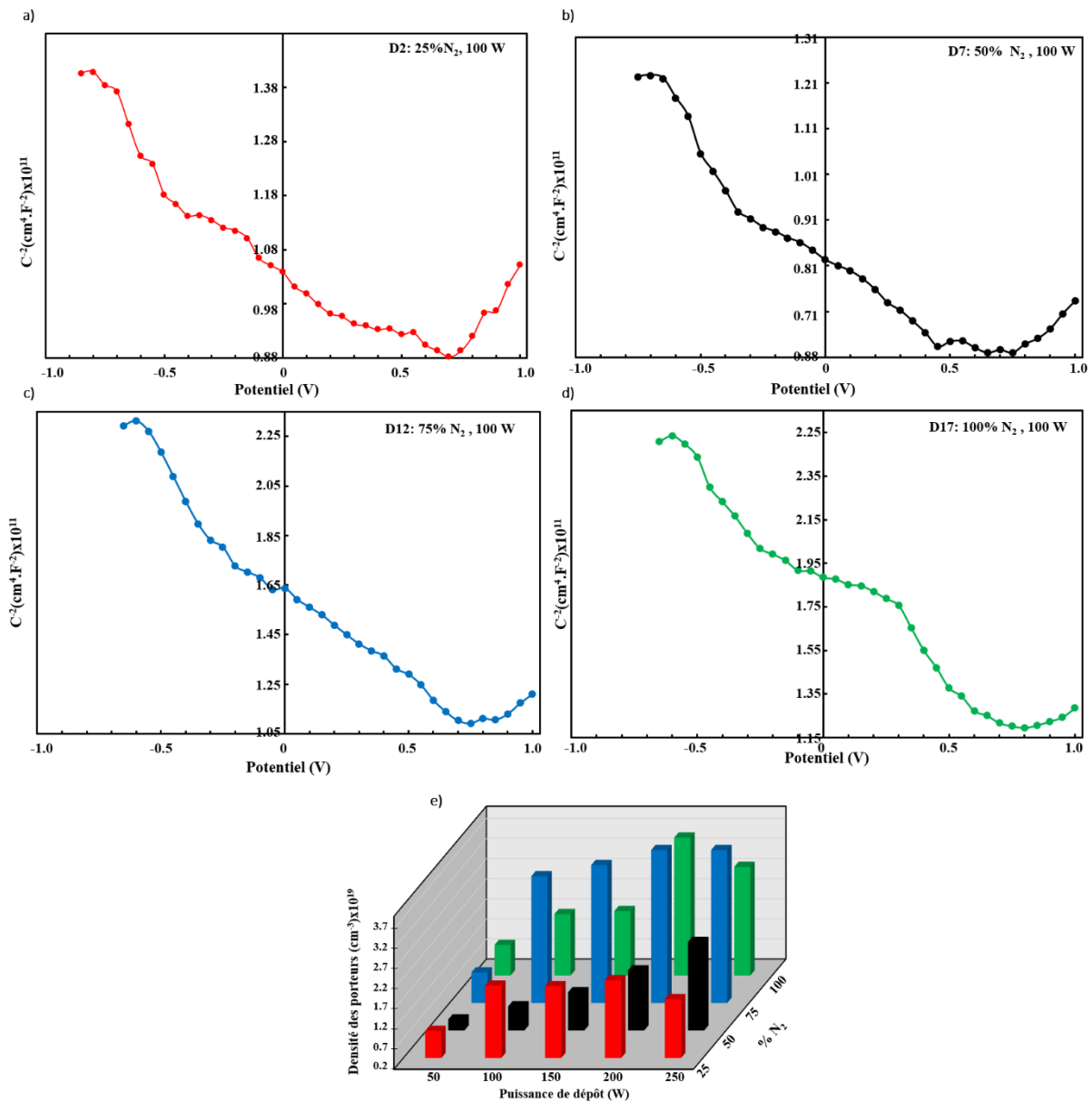
**Tableau 5** : Densités des porteurs, potentiel de bande plate pour les deux échantillons D<sub>1</sub> et Z<sub>6</sub> à différentes fréquences.

Fréquences (kHz)	Film	V <sub>FB</sub> (V)	Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Film	V <sub>FB</sub> (V)	Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> )
1	D <sub>1</sub>	0,35	1,03 x 10 <sup>19</sup>	Z <sub>6</sub>	-0,5	8,67 x 10 <sup>17</sup>
1,6	D <sub>1</sub>	0,35	1,6 x 10 <sup>19</sup>	Z <sub>6</sub>	-0,5	8,67 x 10 <sup>17</sup>
2,6	D <sub>1</sub>	0,35	1,6 x 10 <sup>19</sup>	Z <sub>6</sub>	-0,5	8,67 x 10 <sup>17</sup>
4,3	D <sub>1</sub>	0,4	1,23 x 10 <sup>19</sup>	Z <sub>6</sub>	-0,5	8,67 x 10 <sup>17</sup>
6,9	D <sub>1</sub>	0,4	9,23 x 10 <sup>18</sup>	Z <sub>6</sub>	-0,5	8,67 x 10 <sup>17</sup>

Il ressort de la loi de Mott-Schottky que, si une zone de charge d'espace est formée dans le semi-conducteur, la dépendance expérimentale de l'inverse de la capacité au carré par rapport à la polarisation appliquée doit être linéaire. Dans ce cas, les pentes des parties linéaires des tracés de Mott-Schottky permettent de trouver la densité de porteurs dans la région de charge d'espace. L'abscisse du point d'intersection des tracés de Mott-Schottky avec l'axe des abscisses correspond à la valeur d'un potentiel dit de bande plate (V<sub>FB</sub>). Il est important de souligner que les mesures de Mott-Schottky sont effectuées en utilisant une modulation en courant alternatif de la tension appliquée et donc, contrairement aux mesures en régime permanent, elles sont capables de distinguer les effets résistifs, dus à l'hétérogénéité du matériau semi-conducteur et à la présence de chemins de conductivité par percolation, du comportement capacitif provenant de la formation de la région de charge d'espace.

Les **Figure 20a-d** montrent des tracés de Mott-Schottky typiques obtenus dans une solution aqueuse contenant KCl (0,1 M) pour un film d'a-CN<sub>x</sub> déposé à 100 W et à 25, 50, 75 et 100% N<sub>2</sub>, respectivement sous une pression totale de 0,4 Pa. Des tracés similaires ont été obtenus pour tous les autres films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à différentes puissances et pressions partielles. Tous ces tracés de Mott-Schottky ont montré des portions linéaires distinctes qui avaient une pente négative avec

l'augmentation du potentiel. Ce comportement est typique des matériaux semi-conducteurs de type p et indique clairement la formation d'une région de charge d'espace.



**Figure 20 :** Tracés de Mott-Schottky pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur un substrat verre/ITO sous une pression totale de 0,4 Pa et une puissance de 100 W à : a) 25%, b) 50%, c) 75 %, et d) 100 % N<sub>2</sub>. Solution électrolytique : KCl (0,1 M) dans l'eau. Fréquence : 4,3 kHz. e) Histogrammes 3D montrant la variation de la densité de porteurs en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de 0,4 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes.

La **Figure 20e** montre la dépendance de la densité de porteurs de films d'a-CN<sub>x</sub> extraite des parties linéaires des tracés de Mott-Schottky en fonction de la teneur en azote pour différentes valeurs de puissances. La puissance de dépôt et la pression partielle en azote n'ont pas eu d'effet



significatif sur la densité de porteurs (accepteurs). Il s'agit d'un résultat très intéressant en se basant sur deux points, l'azote ou la puissance modifie le film de carbone amorphe pour produire un semi-conducteur de type p, et d'autre part, c'est la première fois qu'il est démontré que des couches d'a-CN<sub>x</sub> peuvent être des semi-conducteurs de type p. Par conséquent, on pourrait s'attendre à ce que le type de conductivité d'a-CN<sub>x</sub> puisse changer en fonction des paramètres de dépôt. A ce point, nous avons effectué la même étude mais avec une pression totale dans la chambre de dépôt portée à la valeur de 1 Pa.

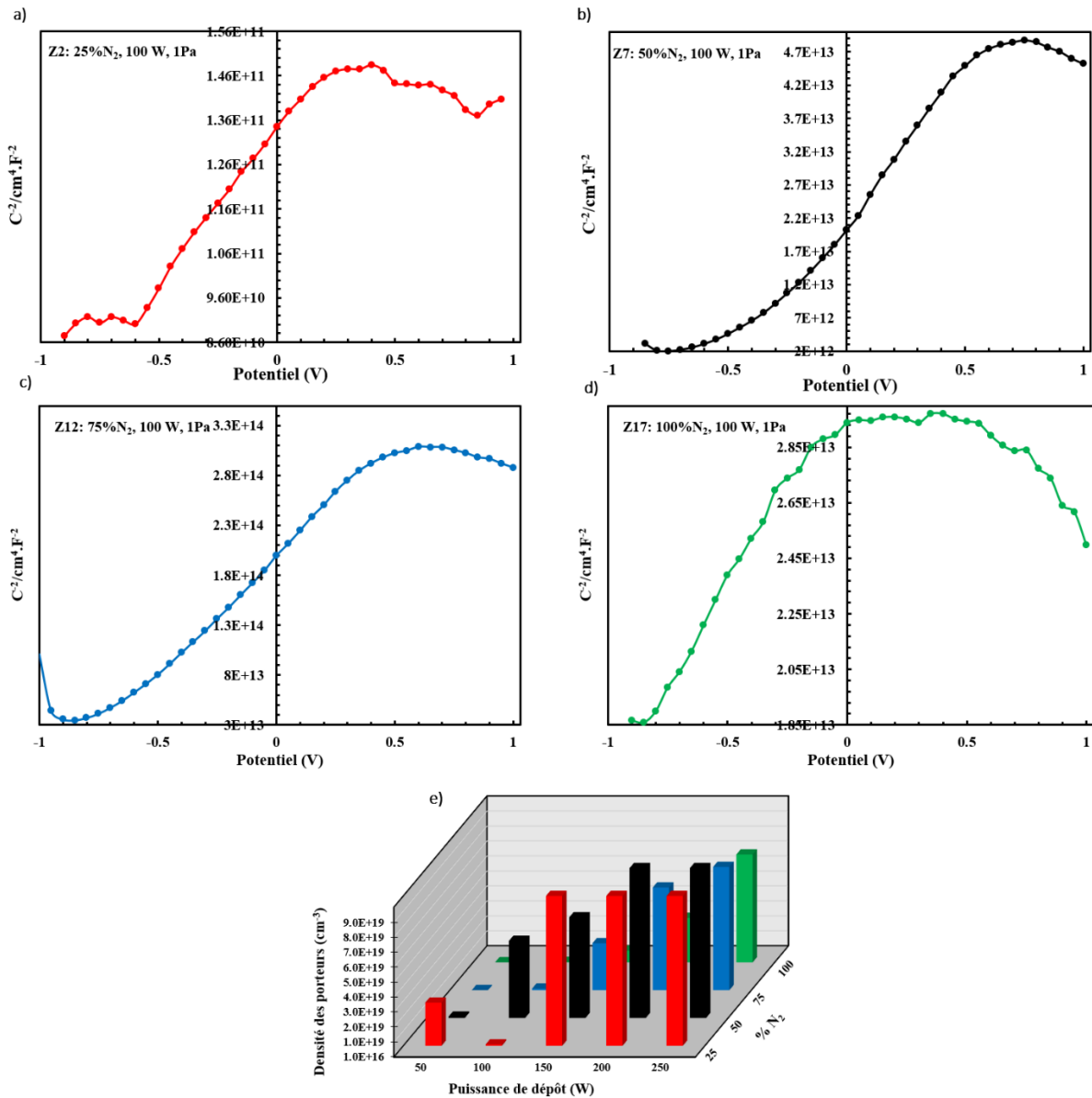
Les **Figure 21a-d** montrent les tracés de Mott-Schottky pour des films déposés à 100 W et 25, 50, 75 et 100% N<sub>2</sub> respectivement, sous une pression totale de 1 Pa. Des tracés similaires ont été obtenus pour tous les autres films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à 50 W. Tous les tracés de Mott-Schottky à 50 et 100 W ont montré des pentes positives avec l'augmentation du potentiel. Ce comportement est typique des matériaux semi-conducteurs de type n. Au contraire, pour une augmentation de puissance de dépôt au-dessus de 100 W et pour différentes pressions partielles d'azote comprises entre 25 et 100%, les tracés de Mott-Schottky montrent des pentes négatives qui correspondent à des matériaux semi-conducteurs de type p (voir **Tableau 6**).

La **Figure 21e** montre la dépendance de la densité de donneurs et d'accepteurs de couches d'a-CN<sub>x</sub> en fonction de la puissance et de la pression partielle en azote dans le plasma. D'après la **Figure 21e** et le **Tableau 6**, il apparaît que la densité des porteurs augmente en fonction de la puissance de dépôt et diminue en fonction de la pression partielle en azote dans le plasma. Cette tendance a déjà été observée dans notre équipe en 2012 mais pour de faibles puissances de dépôt (entre 25 et 100 W) et de faibles pressions partielles en azote [22]. Par nos couches d'a-CN<sub>x</sub> subissent une transition du type n vers le type p en fonction de la puissance de dépôt.

Il s'agit d'un résultat très intéressant et très surprenant car c'est l'azote qui fonctionne comme un dopant de type n dans les films de nitrure de carbone amorphe déposés à faible puissance de dépôt pour produire un semi-conducteur de type n. On peut suggérer également qu'une puissance de dépôt élevée favorise des modifications structurales qui permettent la transition du type de semi-conducteur de n à p.

Une explication possible peut être liée au fait bien connu que l'azote n'est capable d'agir comme un dopant que dans certaines configurations de liaison. Il apparaît pour les échantillons qui sont déposés à de faibles puissances de dépôt que l'azote peut jouer le rôle d'un dopant de type n

si la pression totale vaut 1 Pa, et celui de dopant de type p à différentes puissances de dépôt pour une faible pression totale.



**Figure 21 :** Tracé de Mott-Schottky pour a-CNx sur un substrat ITO dans du KCl 0,1M aqueux à fréquence fixe 4.3 kHz. a, b, c, d) a-CNx a été préparé à 100 W et 25, 50, 75 et 100 % N<sub>2</sub> à 1 Pa, respectivement. e) Densité de porteur déterminée à partir pentes des tracés de Mott-Schottky pour les films CNx en fonction de la teneur en azote et des puissances de dépôt.

**Tableau 6** : Les résultats obtenue à partir l'analyse Mott-Schottky sur tous les échantillons.

Échantillons à 0,4 Pa	V <sub>FB</sub> (V)	Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Type de SC	Échantillons à 1 Pa	V <sub>FB</sub> (V)	Densité des porteurs (cm <sup>-3</sup> )	Type de SC
<b>D<sub>1</sub></b>	0,4	8,75 x 10 <sup>18</sup>	P	<b>Z<sub>1</sub></b>	- 0,4	<b>2,88 x 10<sup>19</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>2</sub></b>	0,55	2,00 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>2</sub></b>	- 0,55	<b>8,67 x 10<sup>17</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>3</sub></b>	0,7	1,99 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>3</sub></b>	- 0,5	<b>3,84 x 10<sup>20</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>4</sub></b>	0,4	2,13 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>4</sub></b>	0,5	3,20 x 10 <sup>20</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>5</sub></b>	0,7	1,66 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>5</sub></b>	0,5	2,88 x 10 <sup>20</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>6</sub></b>	0,6	4,77 x 10 <sup>18</sup>	P	<b>Z<sub>6</sub></b>	- 0,5	<b>8,67 x 10<sup>17</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>7</sub></b>	0,4	8,00 x 10 <sup>18</sup>	P	<b>Z<sub>7</sub></b>	- 0,5	<b>5,14 x 10<sup>19</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>8</sub></b>	0,5	1,15 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>8</sub></b>	0,5	6,71 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>9</sub></b>	0,5	1,69 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>9</sub></b>	0,5	1,44 x 10 <sup>20</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>10</sub></b>	0,6	2,40 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>10</sub></b>	0,6	1,11 x 10 <sup>20</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>11</sub></b>	0,75	9,60 x 10 <sup>18</sup>	P	<b>Z<sub>11</sub></b>	- 0,9	<b>1,92 x 10<sup>16</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>12</sub></b>	0,7	3,35 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>12</sub></b>	- 0,7	<b>1,07 x 10<sup>18</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>13</sub></b>	0,7	3,63 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>13</sub></b>	0,7	3,13 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>14</sub></b>	0,7	4,20 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>14</sub></b>	0,5	6,86 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>15</sub></b>	0,5	4,47 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>15</sub></b>	0,6	8,23 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>16</sub></b>	0,4	9,57 x 10 <sup>18</sup>	P	<b>Z<sub>16</sub></b>	- 0,4	<b>2,77 x 10<sup>16</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>17</sub></b>	0,6	1,72 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>17</sub></b>	- 0,9	<b>2,88 x 10<sup>17</sup></b>	<b>N</b>
<b>D<sub>18</sub></b>	0,4	1,80 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>18</sub></b>	0,3	2,78 x 10 <sup>18</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>19</sub></b>	0,55	3,63 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>19</sub></b>	0,4	2,97 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>
<b>D<sub>20</sub></b>	0,55	2,90 x 10 <sup>19</sup>	P	<b>Z<sub>20</sub></b>	0,6	7,20 x 10 <sup>19</sup>	<b>P</b>

En outre, la densité des porteurs peut être affectée par le désordre dans un matériau semi-conducteur qui augmente la densité de la charge piégée dans la zone de charge d'espace. Il est connu qu'une augmentation de la pression partielle en azote dans les films s'accompagne d'une augmentation du nombre de groupes nitrile [21], et d'après les résultats de FTIR (voir **Figure 6**) les liaisons C≡N existent toujours, à différentes intensités, en fonction de la puissance et de la pression partielle d'azote. Ces groupes nitrile sont des groupements terminaux et donc, avec l'augmentation de la pression partielle en azote et de la puissance de dépôt, il devrait y avoir une augmentation de la taille des clusters de nitrure de carbone, qui pourrait également s'accompagner

d'une diminution du degré de désordre. Par conséquent, nos résultats suggèrent qu'une augmentation de la teneur en azote dans le plasma gazeux a non seulement augmenté la teneur en domaines graphitiques  $sp^2$  mais a également augmenté la quantité totale d'azote contenue dans le film (voir **Figure 4**). En outre, les expériences de Mott-Schottky démontrent que non seulement la quantité d'azote utilisée pendant le dépôt a un effet sur la densité de dopant, mais la puissance de dépôt et la pression totale jouent également un rôle supplémentaire très important sur la détermination du type de semi-conducteur des couches d'a-CN<sub>x</sub>, tandis que les mesures de conductivité, les analyses Raman et les propriétés optiques indiquent que la puissance de dépôt a un impact significatif plus important sur la structure électronique du film. Ces résultats démontrent une fois de plus la complexité du mécanisme de dépôt des couches d'a-CN<sub>x</sub> et la nécessité d'une compréhension plus détaillée de l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés électroniques et semi-conductrices des films d'a-CN<sub>x</sub>.

Cependant, il a été démontré que les propriétés semi-conductrices des films d'a-CN<sub>x</sub> étaient ajustables en fonction des paramètres de dépôt, ce qui permet de sélectionner avec soin certains films d'a-CN<sub>x</sub> en vue de leur intégration dans une jonction photovoltaïque, car tous les résultats rapportés dans ce chapitre nous indiquent leur forte légitimité pour ce type d'applications.

### **3. Conclusion**

L'influence des paramètres de dépôt tels que la puissance de dépôt et la pression partielle en azote dans la chambre de dépôt sur la structure et les propriétés électroniques et optiques des matériaux a-CN<sub>x</sub> a été étudiée de manière approfondie et méthodique dans ce chapitre. Il est bien connu que la technique de dépôt et les paramètres de dépôt des films de nitrure de carbone amorphe déposés sous vide ont un impact significatif sur leur structure et donc sur leurs propriétés optiques et électroniques, L'incorporation de l'azote dans du carbone amorphe favorise la présence de nitrure de carbone  $sp^2$ , avec une variété de configurations de liaison possibles, tout en diminuant l'ordre à longue distance des domaines graphitiques. La diminution des domaines graphitiques et l'augmentation de la quantité de nano-clusters a-CN<sub>x</sub> devraient conduire à une amélioration des propriétés du semi-conducteur.

En résumé, ce travail démontre l'effet des paramètres de dépôt (puissance de dépôt, pression partielle de N<sub>2</sub> dans le plasma et pression totale dans la chambre de dépôt) sur les propriétés structurales et opto-électroniques des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation réactive magnétron DC. La tendance de la variation du contenu et des structures graphitiques, c'est-à-dire des structures atomiques C-sp<sup>2</sup>, est plus claire et plus prononcée en fonction de la puissance de dépôt appliquée qu'en fonction du %N<sub>2</sub> dans le plasma. Des films avec une teneur en carbone sp<sup>2</sup> plus élevée associée à une augmentation du désordre structurel ont été obtenus en augmentant la puissance de dépôt appliquée de 50 à 250 W. Le gap et la conductivité électronique des films d'a-CN<sub>x</sub> dépendent tous deux des teneurs et des structures des domaines graphitiques. C'est pourquoi les films déposés à des puissances de dépôt plus élevées présentent une conductivité électrique plus élevée associée à un gap réduit, fournissant ainsi des films d'a-CN<sub>x</sub> avec des propriétés électroniques améliorées très appréciables pour des applications de dispositifs opto-électroniques.

Nous avons observé une augmentation de l'épaisseur de la couche d'a-CN<sub>x</sub> avec l'augmentation de la pression partielle d'azote dans le plasma et de la puissance de dépôt, tandis que le coefficient d'absorption augmente avec la puissance du dépôt. Cependant, il n'existe pas une relation claire avec la pression partielle d'azote dans le plasma au-dessus de 25%. Ces résultats sont en accord avec la littérature.

De plus, il n'apparaît pas une relation claire entre l'incorporation d'azote et le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> car on ne peut pas distinguer la présence de l'azote dans les anneaux ou dans les chaînes. On peut conclure que le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> augmente le plus souvent avec la puissance de dépôt. Par contre, le pourcentage d'azote incorporé dans les couches augmente avec la puissance de dépôt jusqu'à une même puissance seuil, et cette variation de quantité d'azote incorporée influe sur les propriétés physico-chimiques des nitrures de carbone amorphe. Ainsi, le gap, l'énergie d'Urbach, et le coefficient d'absorption sont influencés directement par la puissance de dépôt.

Enfin, les films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à des puissances de dépôt élevées ont montré un comportement plus conducteur, alors qu'une augmentation de la pression partielle d'azote ou de la pression totale fait baisser leur conductivité. On a constaté que la densité de dopant dans les films déposés à 0,4 Pa à différentes puissances et pressions partielles d'azote sont très fortes, et concernent des couches qui sont toutes de type p. Ce résultat est nouveau et surprenant, sachant que l'azote est connu comme un dopant de type n dans les carbones amorphes. Pour cette raison,

nous suggérons l'influence d'autres paramètres pendant le dépôt, ou bien la contamination par d'autres éléments lors de la mise à l'air (hydrogène par exemple) dans les couche d'a-CN<sub>x</sub>.

A partir de ces résultats très intéressants, nous disposons d'une large gamme de couches d'a-CN<sub>x</sub> semi-conducteurs dont nous connaissons le gap, le coefficient d'absorption, la conductivité, la densité de porteurs et le type (n ou p). Il nous est donc désormais possible de sélectionner certains de ces films pour les conjuguer avec d'autres semi-conducteurs pour l'élaboration de cellules photovoltaïques d'un nouveau type.

## Références

- [1] H.-S. Jung et H.-H. Park, « Correlation between deposition parameters and structural modification of amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) film in magnetron sputtering », *Applied Surface Science*, vol. 216, n° 1-4, p. 149-155, juin 2003.
- [2] « Mathilde - DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE.pdf ».
- [3] « Byers - Carbon Nitride and Conjugated Polymer Composite Ma.pdf ».
- [4] N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, et J.-E. Sundgren, « Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN<sub>x</sub> thin films by reactive magnetron sputtering », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 7, p. 5162-5169, févr. 1999.
- [5] M. Aono, T. Takeno, et T. Takagi, « Structural, electrical, and optical properties of amorphous carbon nitride films prepared using a hybrid deposition technique », *Diamond and Related Materials*, vol. 63, p. 120-124, mars 2016.
- [6] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, et H. Cachet, « Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 482, n° 1-2, p. 41-44, juin 2005.
- [7] J. Neidhardt, L. Hultman, B. Abendroth, R. Gago, et W. Möller, « Diagnostics of a N<sub>2</sub>/Ar direct current magnetron discharge for reactive sputter deposition of fullerene-like carbon nitride thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 11, p. 7059-7066, déc. 2003.
- [8] F. Alibart, O. Durand Drouhin, C. Debiemme-Chouvy, et M. Benlahsen, « Relationship between the structure and the optical and electrical properties of reactively sputtered carbon nitride films », *Solid State Communications*, vol. 145, n° 7-8, p. 392-396, févr. 2008.
- [9] J. A. Behan *et al.*, « Combined Optoelectronic and Electrochemical Study of Nitrogenated Carbon Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 12, p. 6596-6604, mars 2017.
- [10] J. G. Lee et S. P. Lee, « Humidity sensing properties of CN<sub>x</sub> film by RF magnetron sputtering system », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 108, n° 1-2, p. 450-454, juill. 2005.
- [11] R. Awang, N. I. Azman, et N. Purhanudin, « Influence of Deposition Time on Bonding and Morphology of Amorphous Carbon Nitride Thin Films », *MSF*, vol. 846, p. 657-662, mars 2016.
- [12] F. Weich, J. Widany, et Th. Frauenheim, « Paracyanogenlike Structures in High-Density Amorphous Carbon Nitride », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 17, p. 3326-3329, avr. 1997.
- [13] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 20, p. 14095-14107, mai 2000.
- [14] F. Tuinstra et J. L. Koenig, « Raman Spectrum of Graphite », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, n° 3, p. 1126-1130, août 1970.
- [15] C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, et G. Zerbi, « Raman activation in disordered graphites of the A<sub>1</sub>' symmetry forbidden k≠0 phonon: The origin of the D line », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n° 8, p. 3769-3778, août 2001.
- [16] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, et J. Robertson, « Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 15, p. 155306, avr. 2003.
- [17] S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, et W. I. Milne, « Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride », *Journal of Applied Physics*, vol. 89, n° 10, p. 5425-5430, mai 2001.
- [18] M. Friedrich, Th. Welzel, R. Rochotzki, H. Kupfer, et D. R. T. Zahn, « Optical properties of nitrogen-rich carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, n° 1, p. 33-40, janv. 1997.



- [19] J. H. Kaufman, S. Metin, et D. D. Saperstein, « Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active *G* and *D* bands », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 18, p. 13053-13060, juin 1989.
- [20] F. Alibart *et al.*, « Comparison and semiconductor properties of nitrogen doped carbon thin films grown by different techniques », *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 17, p. 5564-5568, juin 2008.
- [21] M. Aono, T. Harata, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Response to visible light in amorphous carbon nitride films prepared by reactive sputtering », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 1S, p. 01AA03, janv. 2016.
- [22] P. O. Offor *et al.*, « Chemical spray pyrolysis deposition of zinc sulphide thin films using ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt complexant », *J Solid State Electrochem*, vol. 21, n° 9, p. 2687-2697, sept. 2017.
- [23] T. Harata, M. Aono, N. Tamura, N. Kitazawa, et Y. Watanabe, « Spectroscopic analysis of photo-induced deformation of amorphous carbon nitride films », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 619, p. 012007, juin 2015.
- [24] R. Gharbi, M. Fathallah, N. Alzaied, E. Tresso, et A. Tagliaferro, « Hydrogen and nitrogen effects on optical and structural properties of amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 28, n° 5-6, p. 795-798, juill. 2008.
- [26] T. Soga et N. Kishi, « Improved photovoltaic properties of amorphous carbon/fullerene junction by nitrogen doping », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, n° 7, p. 6628-6632, avr. 2019.

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Images MEB des échantillons placés à : a) sous vide à sec, b) sous air sec à $P_{atm}$ , c,d) sous air ambient à $P_{atm}$ .	109
<b>Figure 2 :</b> Images MEB d'échantillons verre/ITO/a-CN <sub>x</sub> (vue de dessus) : a) D <sub>1</sub> , b) Z <sub>1</sub> , c) D <sub>11</sub> , d) Z <sub>11</sub> .	110
<b>Figure 3 :</b> a) Image MEB de l'échantillon D <sub>3</sub> (verre/ITO/a-CN <sub>x</sub> ), b,d) histogrammes et c,e) graphes montrant respectivement les variations de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt de films d'a-CN <sub>x</sub> en fonction de la puissance de dépôt et de la teneur en azote dans le plasma à b,c) 0,4 Pa, d,e) 1 Pa.	111
<b>Figure 4 :</b> Variation du pourcentage atomique incorporé a) d'azote (% <sub>at</sub> N), b) d'hydrogène (% <sub>at</sub> H), en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle en azote dans le plasma. Tous les échantillons ont été déposés pendant 20 minutes à 0,4 Pa par pulvérisation réactive cathodique magnétron DC.	113
<b>Figure 5 :</b> Images MEB (vues de dessus) de l'échantillon : a) D <sub>3</sub> intact, b) D <sub>6</sub> endommagé. Encart : image MEB (vue de profil) de l'échantillon D <sub>6</sub> endommagé.	116



**Figure 6 :** Spectres FTIR correspondant aux échantillons : a) D<sub>1-5</sub>, b) D<sub>6-10</sub>, c) D<sub>11-15</sub>, d) D<sub>16-20</sub>, e) Z<sub>1-5</sub>, f) Z<sub>6-10</sub>, g) Z<sub>11-15</sub>, h) Z<sub>16-20</sub>. Les échantillons D<sub>1</sub>-D<sub>20</sub> ont tous été déposés à 0,4 Pa alors que les échantillons Z<sub>1</sub>-Z<sub>20</sub> ont été déposés à 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes. %N<sub>2</sub> : a, e) 25%, b, f) 50%, c, g) 75% et d, h) 100 % . ..... 118

**Figure 7 :** Spectres Raman correspondant aux échantillons : a) D<sub>1-5</sub>, b) D<sub>6-10</sub>, c) D<sub>11-15</sub>, d) D<sub>16-20</sub>, e) Z<sub>1-5</sub>, f) Z<sub>6-10</sub>, g) Z<sub>11-15</sub>, h) Z<sub>16-20</sub>. Les échantillons D<sub>1</sub>-D<sub>20</sub> ont tous été déposés à 0,4 Pa alors que les échantillons Z<sub>1</sub>-Z<sub>20</sub> ont été déposés à 1 Pa. Le temps de dépôt était toujours de 20 minutes. Le %N<sub>2</sub> était de a, e) 25, b, f) 50, c, g) 75 et d, h) 100 % . ..... 120

**Figure 8 :** Graphes montrant la variation de : a-e) I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, b-f) la FWHM du pic G, c-g) la position du pic G, d-h) la fraction de liaison C-sp<sup>3</sup>, en fonction de la puissance de dépôt appliquée et du %N<sub>2</sub> dans le plasma. Tous les échantillons ont été déposés pendant 20 minutes à a-d) 0,4 Pa et e-h) 1 Pa respectivement. .... 122

**Figure 9 :** La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> élaborés par DCMS à une pression totale de : a-d) 0,4 Pa, e-h) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes. .... 125

**Figure 10 :** Tracé de Tauc pour l'échantillon Z<sub>4</sub>. .... 127

**Figure 11 :** Histogrammes 3D montrant la variation du gap en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de : a) 0,4 Pa, b) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes. .... 128

**Figure 12 :** L'évolution de ln α en fonction de l'énergie de photon pour l'échantillon D<sub>3</sub> en vue du calcul de l'énergie d'Urbach. .... 130

**Figure 13 :** Histogrammes 3D montrant la variation de l'énergie d'Urbach en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de : a) 0,4 Pa, b) 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes. .... 131

**Figure 14 :** Courbe courant-tension pour l'échantillon D<sub>3</sub> ..... 132

**Figure 15 :** La variation de la conductivité de films d'a-CN<sub>x</sub> en fonction de la puissance de dépôt. Temps de dépôt : 20 minutes. Pression partielle en azote : 25%. Pression totale : 0,4 Pa. .... 133

**Figure 16 :** Courbes I-V d'une couche d'a-CN<sub>x</sub> déposée dans les mêmes conditions sur verre nu (courbe rouge) et sur verre/ITO (courbe verte). La courbe I-V d'un substrat verre/ITO nu (courbe noire) est également fournie pour comparaison. .... 134

**Figure 17 :** Graphes représentant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sous une pression partielle de : a) 25 %, b) 50 %, c) 75 % et d) 100 %. e) Histogrammes 3D montrant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de 0,4 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes..... 135

**Figure 18 :** Graphes représentant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sous une pression partielle de : a) 25 %, b) 50 %, c) 75 % et d) 100 %. e) graphe montrant la variation de la conductivité électronique en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de 1 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes..... 136

**Figure 19 :** Tracés de Mott-Schottky pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur un substrat verre/ITO à : a) 50 W, 50 % N<sub>2</sub> et 1 Pa, b) 50 W, 25 % N<sub>2</sub> et 0,4 Pa. Solution électrolytique : KCl (0,1 M) dans l'eau. Gamme de fréquence : 1 à 7 kHz. .... 138

**Figure 20 :** Tracés de Mott-Schottky pour des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur un substrat verre/ITO sous une pression totale de 0,4 Pa et une puissance de 100 W à : a) 25%, b) 50%, c) 75 %, et d) 100 % N<sub>2</sub>. Solution électrolytique : KCl (0,1 M) dans l'eau. Fréquence : 4,3 kHz. e) Histogrammes 3D montrant la variation de la densité de porteurs en fonction de la puissance de dépôt et de la pression partielle d'azote pour des échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposés par DCMS sous une pression totale de 0,4 Pa. Temps de dépôt : 20 minutes..... 140

**Figure 21 :** Tracé de Mott-Schottky pour a-CN<sub>x</sub> sur un substrat ITO dans du KCl 0,1M aqueux à fréquence fixe 4.3 kHz. a, b, c, d) a-CN<sub>x</sub> a été préparé à 100 W et 25, 50, 75 et 100 % N<sub>2</sub> à 1 Pa, respectivement. e) Densité de porteur déterminée à partir pentes des tracés de Mott-Schottky pour les films CN<sub>x</sub> en fonction de la teneur en azote et des puissances de dépôt. .... 142

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Les valeurs d'épaisseur et de vitesse de dépôt de tous les échantillons d'a-CN<sub>x</sub> déposées à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par pulvérisation magnétron DC. .... 112

**Tableau 2 :** Tableau présentant tous les résultats donnés par NRA, ERDA et RBS sur tous les échantillons. .... 114

**Tableau 3 :** Les propriétés optiques des tous les échantillons déposés à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par pulvérisation réactive magnétron DC..... 129

**Tableau 4 :** Les conductivités et les résistivités des tous les échantillons déposées à 0,4 et 1 Pa pendant 20 minutes par DC magnétron. .... 137

**Tableau 5 :** Densités des porteurs, potentiel de bande plate pour les deux échantillons D<sub>1</sub> et Z<sub>6</sub> à différentes fréquences. .... 139

**Tableau 6 :** Les résultats obtenue à partir l’analyse Mott-Schottky sur tous les échantillons... 143

---

# Chapitre IV : Elaboration et caractérisations de couches minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

---

## Sommaire

1. La pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : Un matériau de premier choix pour des applications photovoltaïques _____	154
1.1. Synthèse à grande échelle de films minces de pérovskite _____	156
1.2. Synthèse de films minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ _____	159
1.2.1. Étape 1 : Electrodpôt de $\text{PbO}_2$ _____	159
1.2.2. Étape 2 : Conversion de $\text{PbO}_2$ en $\text{PbI}_2$ _____	162
1.2.3. Étape 3 : Conversion de $\text{PbI}_2$ en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ _____	164
2. Etudes d'optimisation _____	164
2.1. Sélection du temps d'electrodpôt de $\text{PbO}_2$ _____	164
2.2. Sélection de la solution électrolytique _____	165
2.3. Influence de temps de trempage dans HI et MAI sur les propriétés de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ _____	168
2.3.1. Analyses structurales : DRX _____	168
2.3.2. Analyses morphologiques _____	170
2.3.3. Analyse quantitative : EDS _____	172
2.3.4. Analyse optique : Spectrophotométrie UV-Visible _____	174
2.3.5. Analyse électrochimique : Tracés Mott-Schottky (MS) _____	175
3. Conclusion _____	181

Références _____	183
Liste des figures _____	186
Liste des tableaux _____	188

## 1. La pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : Un matériau de premier choix pour des applications photovoltaïques

D'après les résultats obtenus dans le **chapitre 3**, les nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>) peuvent être des semi-conducteurs de type n ou p selon les conditions de dépôt. Ces observations, associées aux résultats préliminaires publiés par Byers *et al.* en 2012 et 2021 [1], [2]. Nous laissons à penser que les films minces d'a-CN<sub>x</sub> sont des candidats originaux pour des applications photovoltaïques, malgré la complexité que peut engendrer leur caractère amorphe. Ils peuvent en effet entrer dans la composition d'une jonction photovoltaïque p-n, à condition d'être associés à un autre semi-conducteur, plus précisément à un semi-conducteur de type n, c'est-à-dire qui transporte des électrons, s'il est p, ou à un semi-conducteur de type p, c'est-à-dire qui transporte les trous, s'il est n. Ainsi, nous nous sommes fixés pour premier objectif d'intégrer des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> dans des cellules solaires, ce qui nécessite de choisir un partenaire performant et adapté à ces matériaux a-CN<sub>x</sub>. Pour cela, notre choix s'est porté sur la pérovskite hybride organique-inorganique (OLHP)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  qui a démontré de très belles performances et a fait l'objet de très nombreuses études dans le domaine du photovoltaïque depuis 2009 jusqu'à maintenant.

Les cellules solaires à pérovskites (PSCs) sont récemment devenues des candidats potentiels à faible coût pour des applications photovoltaïques (PV) [3]. Le rendement de conversion de puissance (PCE) des PSCs est passé de 3,8 % en 2009 à 25,7 % en 2022 d'après le graphique du NREL rappelé dans la **Figure 1**. Cette augmentation impressionnante s'explique par les propriétés remarquables des pérovskites [4], parmi lesquelles on trouve les pérovskites hybrides organique-inorganique ayant une formule générale  $\text{ABX}_3$  [5]. Dans laquelle A est un cation monovalent (organique tel que le méthylammonium ( $\text{MA}^+$ ), formamidinium ( $\text{FA}^+$ ) ou alcalin comme le césium ( $\text{Cs}^+$ )), B est un cation métallique divalent (tel que  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ) et X est un halogénure ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ). Dans cette famille bien connue de solides ioniques, la pérovskite tri-iodure de plomb méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), également appelée  $\text{MAPbI}_3$ , présente des propriétés uniques telles qu'une bande interdite ajustable proche de 1,55 eV [6], un coefficient d'absorption de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine visible qui est supérieur à celui du c-Si [7], une grande longueur de diffusion des porteurs et une excellente mobilité des électrons et des trous photogénérés. Elle est de ce fait un absorbeur standard dans les cellules photovoltaïques qui se

comporte comme un semi-conducteur intrinsèque possédant une mobilité ambipolaire des porteurs. Même s'il a été reporté que les bandes de valence et de conduction étaient principalement constituées d'orbitales de l'iode et du plomb, des calculs s'appuyant sur le premier principe et le champ de force ont révélé que le MAI avait une forte influence sur les propriétés structurales et optiques (bande interdite) des pérovskites hybrides, c'est-à-dire organique à halogénure de plomb par liaison hydrogène active [8].

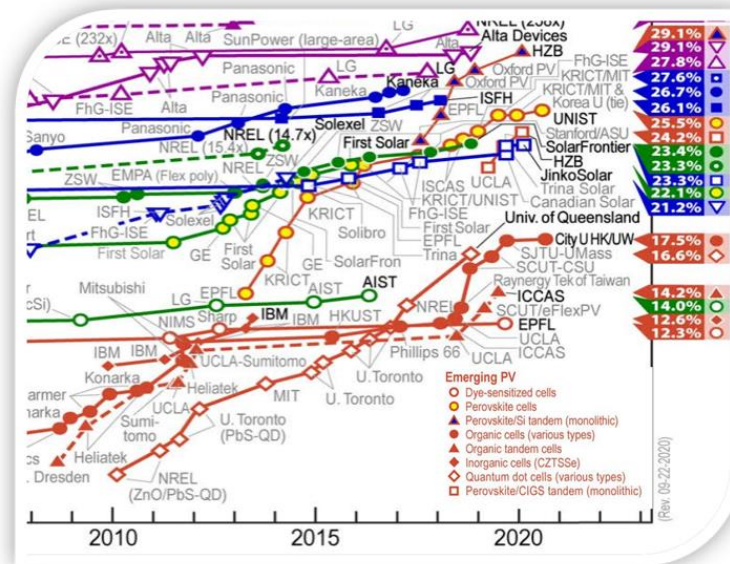


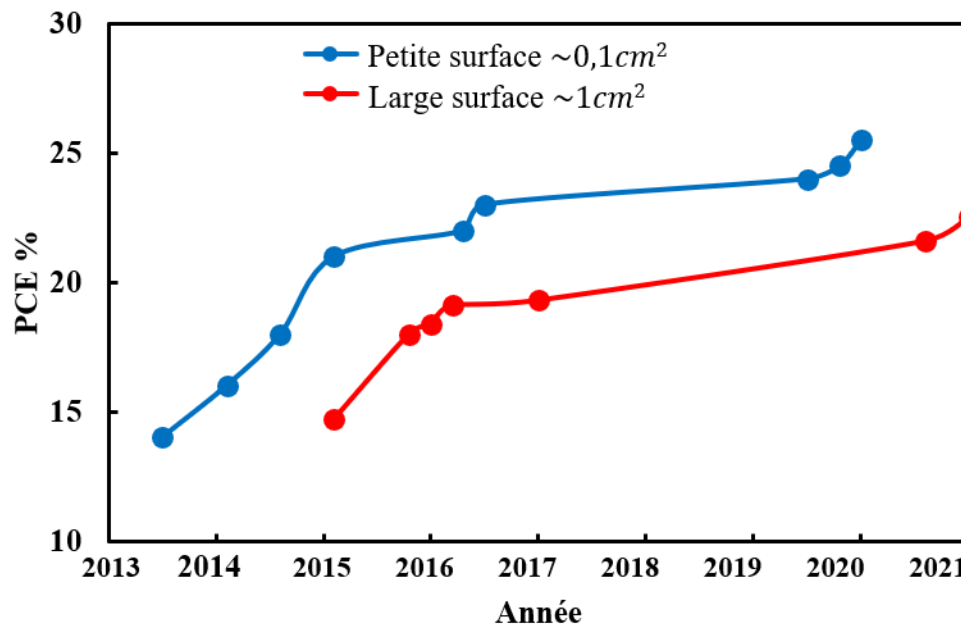
Figure 1 : Tableau des rendements de conversion les plus élevés confirmés par NREL, tracé de 2009 à aujourd'hui.

Les OLHPs sont encore largement étudiés de nos jours afin de i) mieux comprendre et optimiser leurs propriétés opto-électroniques, et ii) réduire leur toxicité qui résulte de la combinaison de la présence de plomb dans leur composition chimique avec leur faible stabilité. De nombreuses stratégies impliquant la modification des interfaces et visant à améliorer leur efficacité et leur stabilité ont été proposées récemment dans la littérature [9], [10] et elles semblent plus prometteuses que celle reposant sur le développement de pérovskites sans plomb (ou avec plomb) [11] au stade actuel des recherches dans ce domaine. En particulier, la compréhension du mécanisme de dopage d'un semi-conducteur est cruciale pour prédire ses propriétés électroniques en vue de la conception rationnelle de dispositifs PV efficaces [12]. En fait, Kim *et al.* [13] ont découvert que les pérovskites pouvaient en fait être auto-dopées en volume (type p ou type n) en contrôlant leurs conditions de croissance. De plus, Wang *et al.* [12] ont également signalé que les films de pérovskite hybride  $CH_3NH_3PbI_3$  pouvaient en fait agir comme des semi-conducteurs de

type p ou de type n en fonction du rapport  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ . Celles qui sont riches en iodure de méthylammonium (MAI) se comportent comme des semi-conducteurs de type p, tandis que celles plus riches en  $\text{PbI}_2$  sont des semi-conducteurs de type n.

## 1.1. Synthèse à grande échelle de films minces de pérovskite

Au cours des dernières années, la littérature révèle des progrès remarquables dans la fabrication de PSCs à grande échelle en utilisant le dépôt évolutif. Une amélioration rapide de l'efficacité des PSC a été observée à différentes échelles de taille (**Figure 2**), à savoir des cellules de petite surface ( $\sim 0,1 \text{ cm}^2$ ), et des cellules de grande surface ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) [14]-[20]. L'augmentation des performances des dispositifs de petite surface est largement attribuée à l'amélioration de la composition et de la morphologie des films minces de pérovskite grâce à des innovations dans la chimie des solutions et le processus de fabrication. Ces développements ont été facilement transférés aux dispositifs de grande surface, ce qui a entraîné une augmentation de l'efficacité qui a suivi de près la tendance du développement des petits dispositifs.



**Figure 2 :** L'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires à pérovskite (PSC) Au cours des dernières années avec différentes zones de dispositif : cellules à petite surface (bleu), cellules à grande surface (rouge).

Les défis de la mise à l'échelle des PSC comprennent le développement de stratégies de dépôt évolutives pour le dépôt uniforme de toutes les couches du dispositif sur des substrats de grande surface, y compris la couche photo-actif de pérovskite, la couche de transport des électrons



(ETL), la couche de transport des trous (HTL) et les électrodes ; l'obtention d'un meilleur contrôle de la formation des films sur l'ensemble de la structure du dispositif à grande échelle en améliorant la chimie des précurseurs pour qu'elle corresponde mieux aux méthodes de traitement ; et le développement de procédures pour la fabrication et l'intégration des cellules pérovskite, ainsi que la compréhension de l'impact de l'architecture du dispositif sur la fiabilité et la stabilité du fonctionnement.

Même si les méthodes de synthèse permettant la production de pérovskites hybrides qui sont rapportées dans la littérature sont nombreuses [21], elles peuvent être divisées en deux familles qui sont les techniques de dépôt en phase vapeur et les techniques de dépôt évolutives. Les méthodes de dépôt en phase vapeur telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [22], ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [23], nécessitent des opérations sous vide et des températures très coûteuses ainsi que de longs temps de dépôt qui pourraient potentiellement entraver leur application pour la fabrication à faible coût de dispositifs photovoltaïques.

Parmi les techniques de dépôt à échelle variable (scalable deposition methods), le « spin coating » est la méthode la plus courante, utile et peu coûteuse pour la fabrication de cellules solaires à pérovskite [24]-[26]. Cependant, cette méthode ne convient que pour le dépôt de petites surfaces <10 cm sur des substrats plats et produit des surfaces très rugueuses et poreuses indésirables [27], ce qui limite son utilisation commerciale. Dans le cas de dépôts par « spin coating », des films uniformes et homogènes peuvent être obtenus si la vitesse de dépôt est bien optimisée, chose qui est difficile à reproduire dans les processus de dépôt à grande échelle. Ainsi, la chimie des solutions et les conditions de traitement développées pour le « spin coating » ne peuvent pas être facilement appliquées dans d'autres méthodes de dépôt. Il est crucial d'approfondir notre compréhension des facteurs qui affectent la formation de couches minces et d'accroître notre contrôle de la formation de couches minces dans différents processus de dépôt pour mettre à l'échelle les PSCs.

En revanche, des films de pérovskites peuvent être synthétisés par les méthodes de dépôt en solution à échelle variable (scalable solution deposition methods) parmi lesquelles on peut citer les méthodes de « blade coating » [28], « slot-die coating », « meniscus coating » [29], « spray coating » [30], « inkjet printing » [31], « screen printing » [32] et d'électrodépôt [33]-[36]. La plupart de ces techniques sont limitées par leur coût élevé et la complexité de leur mode opératoire.

Par conséquent, l'un des défis actuels est le besoin urgent de développer de nouvelles méthodes alternatives pour produire des cellules solaires à pérovskite (PSC) à grande échelle, avec une couche active de bonne qualité et un procédé de fabrication à faible coût permettant d'obtenir des PSCs à haut rendement. L'électrodépôt combine les avantages du dépôt en phase vapeur et du « spin coating », car cette méthode est applicable à de plus grandes surfaces, rapide, peu coûteuse et ne nécessite pas l'utilisation de solvants toxiques. De plus, elle est mature pour une utilisation dans le milieu industriel en vue de la fabrication, avec une vitesse de dépôt rapide, de films minces de pérovskite de grande taille, c'est-à-dire de l'ordre du mètre carré, et de formes complexes [37].

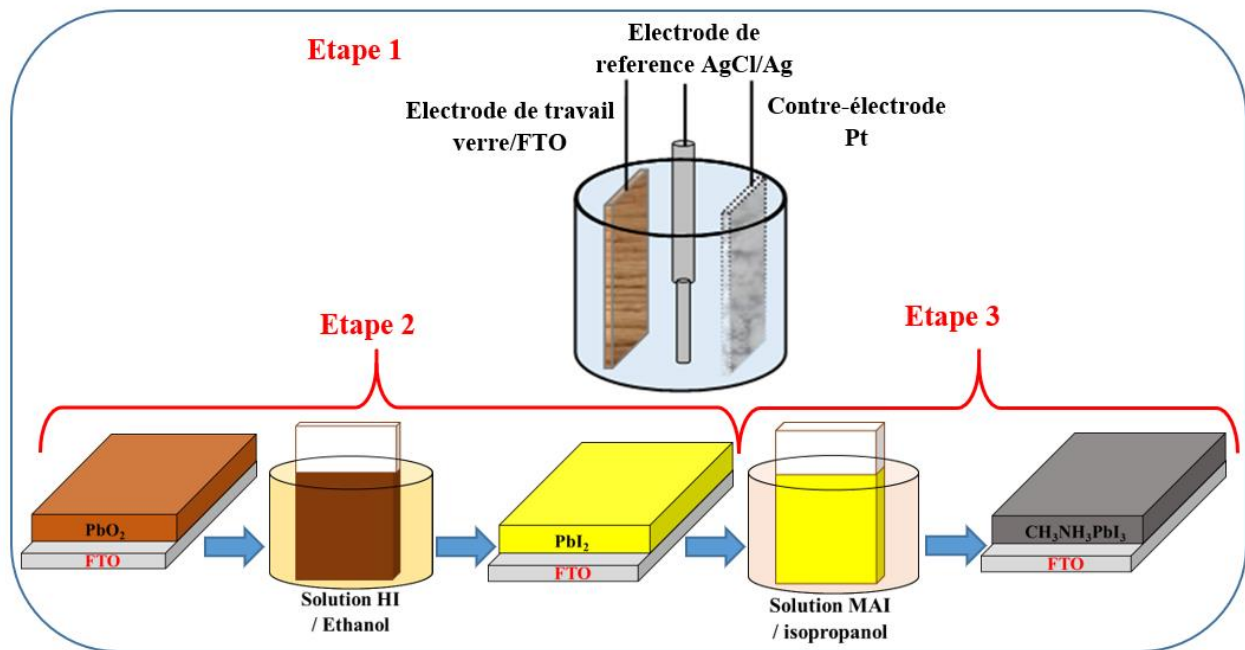
Par ailleurs, l'électrodépôt, et les techniques de dépôt assistées par voie électrochimique, se sont révélées au cours des dernières décennies tout à fait pertinentes pour la production de matériaux en couches minces isolants, semi-conducteurs ou conducteurs électroniques telles que des polymères [38], [39], des métaux [40], des matériaux inorganiques [41], des matériaux composites (tels que des polymères conducteurs incorporant des nanomatériaux par exemple) [42]-[45] et des oxydes de métaux de transition [46], [47], dont certains sont obtenus sous forme cristalline et/ou nano-structurée soit immédiatement, soit après une procédure de recuit. Malgré ses avantages évidents et ses promesses, l'électrodépôt reste de nos jours largement sous-estimés dans la littérature [10], [21]. Très peu d'études ont développé des étapes de conversion très simples en solution pour transformer les films minces de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés en pérovskites par échange et/ou addition d'ions et aucune d'entre elles n'a réalisé l'identification du type de semi-conducteur (n- ou p-) de la pérovskite obtenue [33]-[35]. A cet égard, la combinaison de l'électrodépôt avec des étapes très simples de conversion chimique en solution pourrait être une technique très intéressante car elle pourrait facilement devenir efficace et reproductible, y compris après transposition à grande échelle.

Nous rapportons dans ce chapitre l'utilisation de la technique d'électrodépôt de  $\text{PbO}_2$  combinée à deux étapes de conversion chimique dans des solutions alcooliques pour la synthèse de couches minces de pérovskite de type p présentant différentes densités de porteurs de charges. Dans une première étape, un film mince de  $\text{PbO}_2$  a été électrodéposé sur une électrode de travail en verre/FTO, puis converti d'abord en une couche mince de  $\text{PbI}_2$  par immersion de la couche de  $\text{PbO}_2$  dans une solution alcoolique d'acide iodhydrique, puis en une couche mince de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par immersion de la couche mince de  $\text{PbI}_2$  dans une solution iodure de

méthylammonium (MAI) dans l'isopropanol. Nous démontrons également que c'est l'influence de certains paramètres de synthèse qui permet d'accéder à différentes densités de porteurs de charge.

## 1.2. Synthèse de films minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

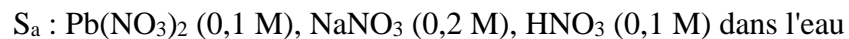
La **Figure 3** illustre schématiquement les trois étapes de la production de films minces de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sur un substrat en verre/oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).



**Figure 3 :** Illustration schématique du procédé de synthèse d'un film de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sur un substrat verre/FTO à partir de l'électrodépôt d'une couche de  $\text{PbO}_2$  à partir de  $S_a$  ou  $S_b$  (étape 1) et de sa conversion ultérieure d'abord en  $\text{PbI}_2$  par immersion dans une solution HI/éthanol (étape 2) et finalement en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par immersion dans une solution MAI/isopropanol (étape 3).

### 1.2.1. Étape 1 : Electrodeposition de $\text{PbO}_2$

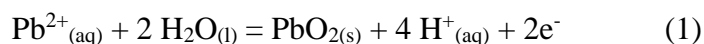
Des substrats verre/FTO (1,5 x 1,5 cm) achetés chez SOLEMS (Palaiseau, France) ont été plongés dans de l'éthanol sous ultra-sons pendant 15 minutes, puis lavés à l'eau déminéralisée. Ils ont ensuite été utilisés comme électrodes de travail pour l'électrodépôt de films minces de dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) en utilisant l'une ou l'autre des deux solutions aqueuses électrolytiques :



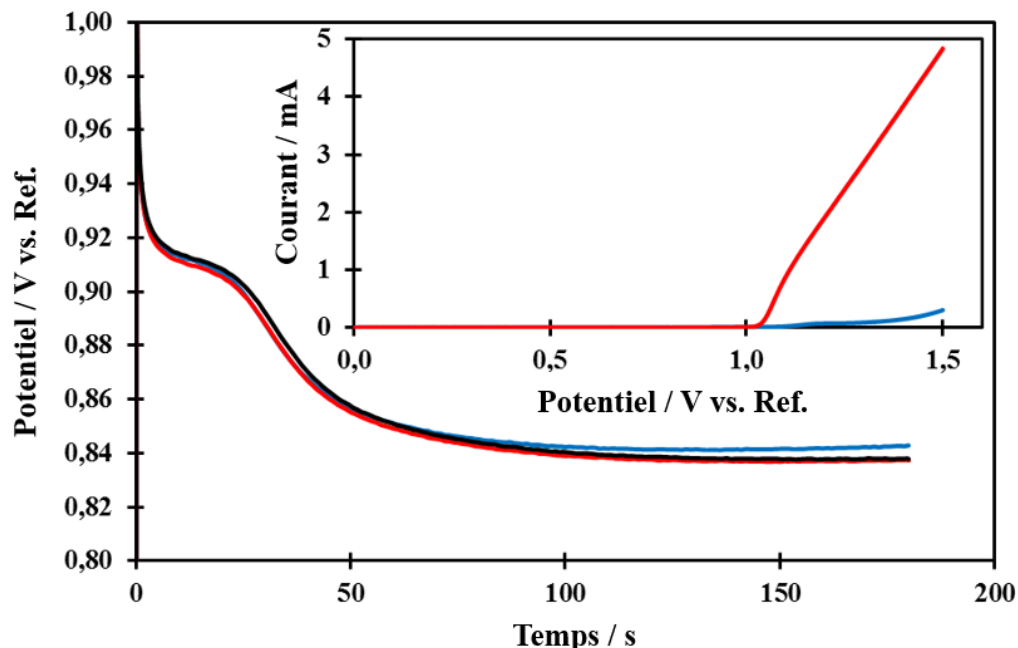
Le substrat verre FTO, une grille en Pt et une électrode AgCl/Ag saturée en KCl ont été utilisées comme électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence, respectivement. Elles ont été immergées dans  $S_a$  ou  $S_b$  (voir **Figure 3**, étape 1) pour réaliser l'électrodépôt par la technique de chronopotentiométrie à température ambiante. Le courant été fixé à 0,560 mA et la durée de l'électrodépôt varie entre 1 et 5 minutes. A la fin du dépôt, on peut observer la présence d'un film de couleur marron clair correspondant à la couche de  $\text{PbO}_2$  attendue.

Dans nos recherches ainsi que dans la littérature, il a été démontré que les films minces de  $\text{PbO}_2$  peuvent être électrodéposés avec succès à partir de solutions électrolytiques aqueuses de nitrate ( $S_a$ ) ou d'acétate ( $S_b$ ) avec un mécanisme d'électrodépôt similaire dans les deux cas. Dans une étude préliminaire destinée à confirmer ce dernier, un voltammogramme à balayage linéaire (LSV) a été obtenu entre 0 et 1,5 V vs. AgCl/Ag en utilisant une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  dans une solution aqueuse électrolytique dépourvue d'acétate de plomb et de pH égal à 8, c'est-à-dire  $S_b$  sans acétate de plomb (II) (voir la courbe bleue dans l'encart de la **Figure 4**). Elle montre une faible vague d'oxydation entre 1,1 et 1,5 V vs. AgCl/Ag qui est attribué à l'oxydation de surface de l'électrode de travail FTO nue et/ou l'oxydation de l'eau en dioxygène.

Dans une solution électrolytique similaire contenant en plus de l'acétate de plomb (II) à une concentration globale de 0,1 M (pH=8), c'est-à-dire  $S_b$ , un LSV obtenu dans la même gamme de potentiel avec la même vitesse de balayage montre un courant d'oxydation très intense entre 1,03 et 1,5 V vs. AgCl/Ag (voir courbe rouge dans l'encart de la **Figure 4**) qui résulte de l'oxydation de  $\text{Pb}^{2+}$  en  $\text{Pb}^{4+}$ , permettant ainsi l'électrodépôt anodique de  $\text{PbO}_2$  selon la réaction suivante dans nos conditions expérimentales :



Afin de bénéficier d'un meilleur contrôle de la quantité de  $\text{PbO}_2$  électrodéposée en fonction de la durée de l'électrodépôt, la méthode d'électrodépôt en mode galvanostatique (i.e. chronopotentiométrie) a été choisie comme technique d'électrodépôt. Des courbes typiques de chronopotentiométrie obtenues pour un courant anodique de 0,56 mA appliqué pendant 3 minutes sont présentées dans la **Figure 4**.



**Figure 4** : Courbes de chronopotentiométrie correspondant à la production de films minces de  $\text{PbO}_2$  sur des électrodes de travail verre/FTO. Courant imposé : 0,56 mA. Temps d'électrodépôt : 3 min. Encart : Courbes LSV réalisées dans des solutions électrolytiques aqueuses d'acétate en l'absence ( $S_b$  sans  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , voir courbe bleue) ou en présence d'acétate de plomb (II) ( $S_b$ , voir courbe rouge). Vitesse de balayage :  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les potentiels sont exprimés en V vs.  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ .

Chacune de ces courbes montre la même tendance : le potentiel augmente très rapidement jusqu'à environ 1,2-1,3 V vs.  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  (axe des y coupé à 1 V dans la **Figure 4**) puis diminue lentement jusqu'à environ 0,84 V vs.  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ , ce qui indique qu'une très bonne reproductibilité peut être obtenue à condition que l'aire et l'état de surface de l'électrode de travail soient toujours les mêmes. Dans cette gamme de potentiel, l'oxydation anodique des cations  $\text{Pb}^{2+}$  (voir la réaction (1)) est la seule réaction à se produire car le dégagement d'oxygène s'est avéré négligeable pour de telles valeurs de potentiel dans nos conditions expérimentales (voir **Figure 4**). Ceci implique que  $\text{PbO}_2$  est électrodéposé avec une efficacité coulombienne proche de 100 % et en utilisant la loi de Faraday, on peut estimer la quantité de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé à environ  $0,5 \mu\text{mol}$  ou  $0,12 \text{ mg}$ .

Différents films minces de  $\text{PbO}_2$  ont été synthétisés en utilisant la procédure décrite ci-dessus dans la partie expérimentale ainsi que les paramètres de synthèse listés dans le **Tableau 1**.

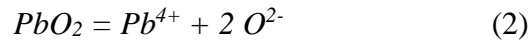
**Tableau 1** : Différents paramètres de synthèse des films minces de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . $\text{S}_c$  (solution de HI (0,05 M) dans l'éthanol),  $\text{S}_d$  (solution de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  dans l'isopropanol).

Films	Solution "nitrate" ( $\text{S}_a$ ) pour l'électrodépôt de $\text{PbO}_2$	Solution "acétate" ( $\text{S}_b$ ) pour l'électrodépôt de $\text{PbO}_2$	Temps d'électrodépôt de $\text{PbO}_2$ / min	Temps de trempage de $\text{PbO}_2$ dans $\text{S}_c$ (conversion en $\text{PbI}_2$ )/ min	Temps de trempage de $\text{PbI}_2$ dans $\text{S}_d$ (conversion en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )/ min
D <sub>1</sub>	✓	–	2	5	–
D <sub>2</sub>	–	✓	2	5	–
S <sub>1</sub>	–	✓	3	1	180
S <sub>2</sub>	–	✓	3	2	180
S <sub>3</sub>	–	✓	3	3	180
S <sub>4</sub>	–	✓	3	6	180
S <sub>5</sub>	–	✓	3	10	180
S <sub>6</sub>	–	✓	3	15	180
P <sub>1</sub>	–	✓	3	2	20
P <sub>2</sub>	–	✓	3	2	40
P <sub>3</sub>	–	✓	3	2	60
P <sub>4</sub>	–	✓	3	2	120

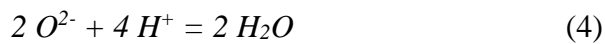
### 1.2.2. Étape 2 : Conversion de $\text{PbO}_2$ en $\text{PbI}_2$

La conversion de  $\text{PbO}_2$  en  $\text{PbI}_2$  a été réalisée en immergeant les films de  $\text{PbO}_2$  obtenus par électrodépôt dans une solution de HI (0,05 M) dans l'éthanol ( $\text{S}_c$ ) à température ambiante pendant 5 minutes pour les couches de  $\text{PbO}_2$  obtenues à partir de la solution de nitrate ( $\text{S}_a$ ), et pendant 1 à 15 minutes pour les couches de  $\text{PbO}_2$  obtenues à partir de la solution d'acétate ( $\text{S}_b$ ) (voir **Figure 3**, étape 2 et **Tableau 1**). La couleur des couches est alors passée du marron clair au jaune citron. Les couches de  $\text{PbI}_2$  obtenues ont ensuite été lavées soigneusement avec de l'éthanol et séchées à l'air à température ambiante. Les couches de  $\text{PbI}_2$  obtenues après une immersion de 5 minutes dans  $\text{S}_a$  ont été désignées par D<sub>1</sub>, tandis que celles obtenues par immersion dans  $\text{S}_b$  ont été désignées par D<sub>2</sub>.

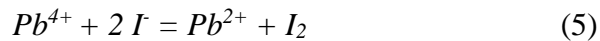
Soulignons que cette conversion sur phase supportée est possible à condition que le dioxyde de plomb se comporte comme un solide ionique, et qu'elle nécessite la réduction du plomb (IV) (dans  $PbO_2$ ) en plomb (II) dans  $PbI_2$ . Sur la base de ces considérations, le mécanisme suivant peut être suggéré pour expliquer la conversion de  $PbO_2$  en  $PbI_2$ . Initialement, les dissociations du dioxyde de plomb et de l'acide iodhydrique se produisent en solution alcoolique selon les équations (2) et (3) :



Comme les anions  $O^{2-}$  sont très probablement des espèces assez réactives lorsqu'ils sont formés en présence de protons dans des solutions alcooliques, on peut raisonnablement suggérer que leur réaction avec les protons formera de l'eau comme produit secondaire (voir réaction (4)).



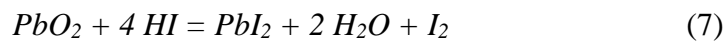
Plus important encore, on peut prédire que les cations  $Pb^{4+}$  seront réduits en cations  $Pb^{2+}$  par l'action des anions iodures (voir réaction (5)).



La réaction (5) est une étape nécessaire en vue de la formation de  $PbI_2$  (voir réaction (6))



En additionnant les réactions (2) à (6), on peut écrire la réaction complète de conversion de  $PbO_2$  en  $PbI_2$  sous la forme :



En ce qui concerne cette étape, nous allons relater plus tard dans ce chapitre l'optimisation des conditions de dépôt, dont la solution électrolytique utilisée pour l'électrodépôt, ainsi que l'étude de l'influence du temps de trempage des films de  $PbO_2$  électrodéposés dans la solution HI sur les propriétés structurales, chimiques et optoélectroniques des couches de pérovskites obtenues à l'issue de l'étape 3.



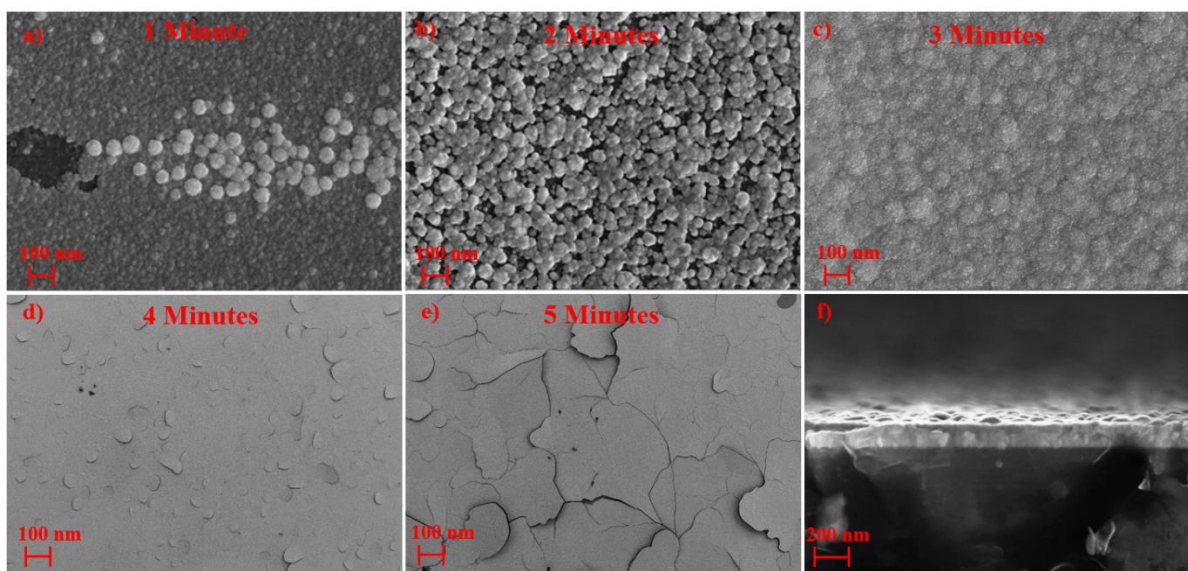
### 1.2.3. Étape 3 : Conversion de $\text{PbI}_2$ en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Les films minces de  $\text{PbI}_2$  obtenus après immersion des couches de  $\text{PbO}_2$  dans  $S_c$  à différents temps d'immersion ont été convertis en films minces de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par immersion dans la solution  $S_d$  (solution de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  dans l'isopropanol, 25 mg/mL) pendant des temps variables compris entre 20 et 180 minutes. Au cours de cette étape, la couleur du film est passée du jaune citron au brun foncé (voir **Figure 3**, étape 3 et **Tableau 1**).

## 2. Etudes d'optimisation

### 2.1. Sélection du temps d'électrodépôt de $\text{PbO}_2$

Dans les applications photovoltaïques, les substrats verre/FTO sont plus couramment utilisés que les substrats verre/ITO parce que le FTO est plus transparente à la lumière visible, et aussi souvent parce que sa surface est plus facile à nettoyer, bien que plus rugueuse, qu'une surface d'ITO.



**Figure 5** : a-e) Images MEB des couches de  $\text{PbO}_2$  par chronopotentiométrie dans une solution d'acétate de plomb à différents temps. f) La coupe transversale de l'échantillon électrodéposé pendant 3 minutes.

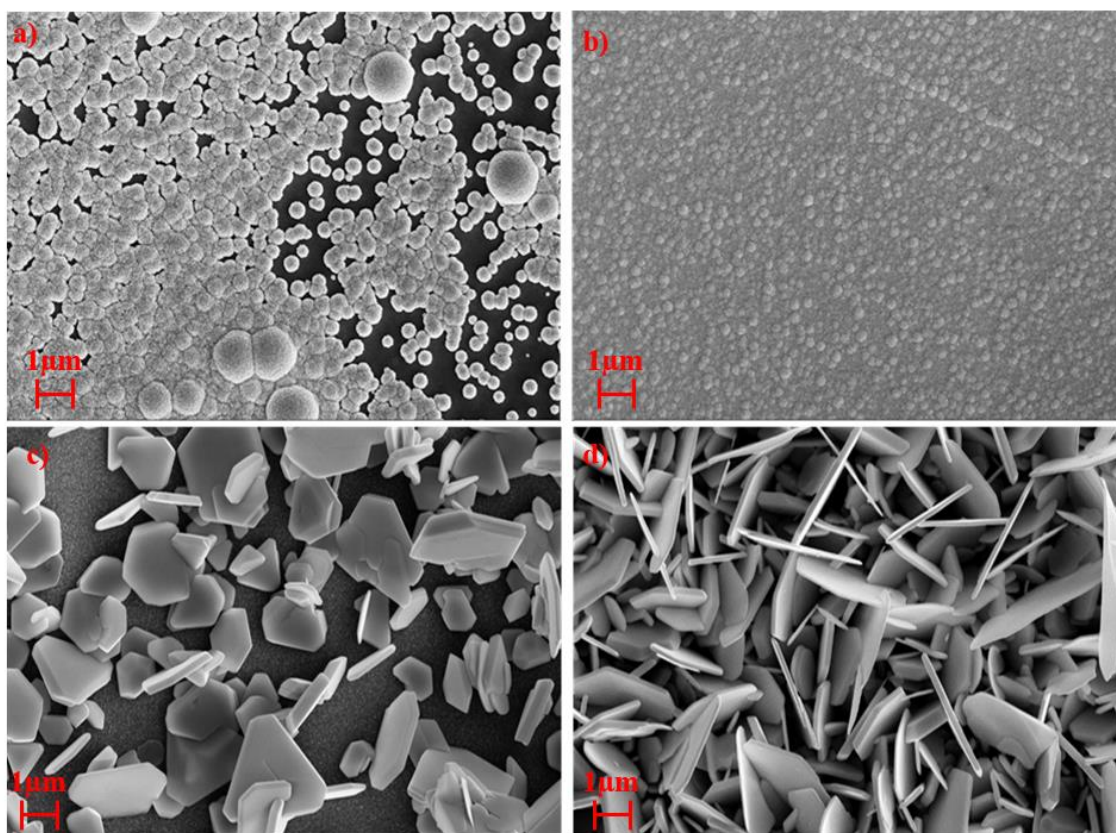
Après le choix de substrat, nous avons fait varier le temps d'électrodépôt de  $\text{PbO}_2$  dans une solution d'acétate de plomb ( $S_b$ ) entre 1 et 5 minutes. L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) nous montre que, lorsque le temps de dépôt augmente de 1 à 3



minutes (voir **Figure 5a-c**), la couche formée devient de plus en plus homogène et plus uniforme et couvre tout le substrat. Pour une valeur du temps d'électrodépôt supérieure à 4 minutes (voir **Figure 5d et e**), la couche de  $\text{PbO}_2$  commence à se décoller quelques minutes après la fin de l'électrodépôt. Ces observations nous ont amené à fixer pour la suite de nos études le temps d'électrodépôt à 3 minutes. Celui-ci conduit à un film de  $\text{PbO}_2$  de 180 nm d'épaisseur environ (voir **Figure 5f**).

## 2.2. Sélection de la solution électrolytique

Les **Figure 6a et b** représentent la morphologie de surface des films minces de  $\text{PbO}_2$  obtenus par électrodéposition à partir de  $S_a$  et  $S_b$  respectivement.



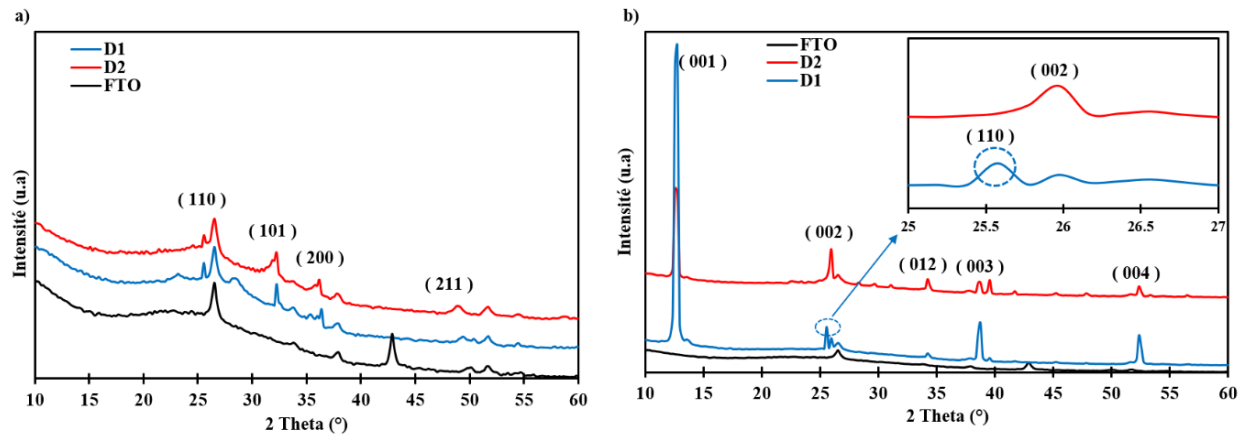
**Figure 6** : Images MEB d'échantillons de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés pendant 5 minutes dans : a)  $S_a$ , b)  $S_b$ , et d'échantillons de  $\text{PbI}_2$  obtenus après immersion dans  $S_c$  pendant 5 minutes d'un échantillon de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé dans c)  $S_a$  (échantillon  $D_1$ ), d)  $S_b$  (échantillon  $D_2$ ).

L'image SEM-FEG montrée dans la **Figure 6a** indique que le film mince de  $\text{PbO}_2$  obtenu dans la solution électrolytique de nitrate ( $S_a$ ) n'est pas totalement uniforme et est composé de grains

de tailles diverses, alors que celui électrodéposé dans la solution électrolytique d'acétate ( $S_b$ ) montre une couche continue de particules de  $\text{PbO}_2$  avec une distribution de taille étroite sur le substrat FTO, en bon accord avec une étude précédente qui avait déjà montré que la solution d'acétate permet l'électrodéposition de films minces de  $\text{PbO}_2$  plus uniformes [48].

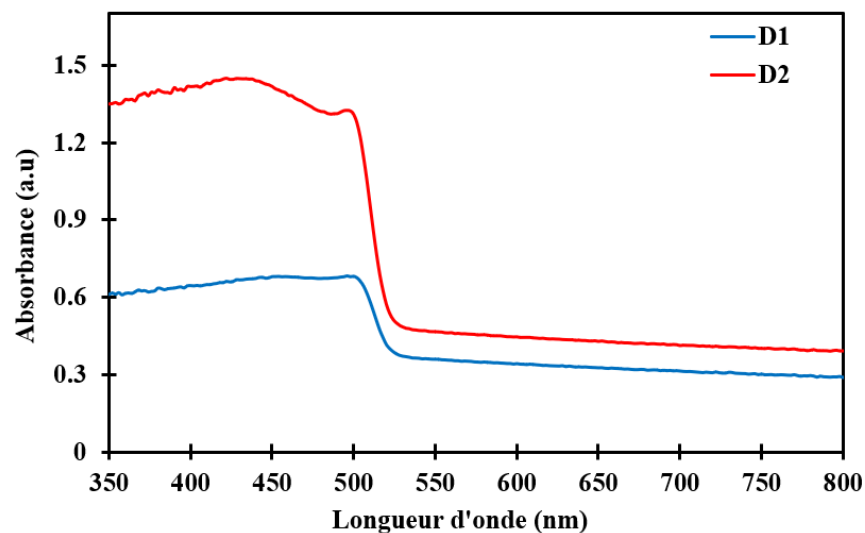
Le succès de cette première étape de conversion est d'abord confirmé par le changement spectaculaire de i) la couleur de la couche, qui passe du marron clair au jaune citron, et ii) la morphologie des particules, qui passent d'hémisphères pour le  $\text{PbO}_2$  à des plaquettes bien définies pour le  $\text{PbI}_2$  (voir les images SEM-FEG de la **Figure 6**). En outre, les films de  $\text{PbI}_2$  présentent des caractéristiques qui étaient déjà visibles pour les premiers films minces de  $\text{PbO}_2$ . En particulier, les films de  $\text{PbI}_2$  obtenus à partir de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé dans  $S_a$  (solution de nitrate, voir l'échantillon  $D_1$  dans le **Tableau 1**) ne couvrent pas entièrement le substrat FTO et ils présentent des particules de  $\text{PbI}_2$  qui ne sont pas uniformes en termes de taille, de morphologie et de distribution (voir **Figure 6c**), contrairement aux films de  $\text{PbI}_2$  obtenus à partir de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé dans  $S_b$  (solution d'acétate, voir l'échantillon  $D_2$  dans le **Tableau 1**) qui ont montré des plaquettes hexagonales bien définies distribuées de manière homogène sur la surface du substrat.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des films de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés dans  $S_a$  et  $S_b$  (voir les spectres rouges et bleus de la **Figure 7a**) présentent tous deux des pics de diffraction à  $23,26^\circ$ ,  $25,5^\circ$ ,  $32,2^\circ$ ,  $36,4^\circ$  et  $49,4^\circ$  correspondant aux réflexions basales des plans (100), (110), (101) (200), et (211)  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement, ainsi que des pics de diffraction produits par la couche FTO (voir le spectre noir de la **Figure 7a**). La **Figure 7a** indique donc que les films de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés contiennent à la fois des phases cristallines  $\alpha$  (orthorhombique) et  $\beta$  (rutile) [48], [49]. Les diffractogrammes DRX des échantillons de  $\text{PbI}_2$  ( $D_1$  et  $D_2$ ) (voir **Figure 7b**) montrent des pics de diffraction nets et forts situés à des valeurs  $2\theta$  de  $12,5^\circ$ ,  $25,9^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $39,5^\circ$  et  $52,3^\circ$  et correspondant aux plans (001), (002), (012), (003) et (004) de la structure cristalline de  $\text{PbI}_2$ . Cependant, dans le cas de l'échantillon  $D_1$  obtenu en solution  $S_a$  (voir le spectre bleu), le plan (110) à  $25,5^\circ$  correspondant à  $\text{PbO}_2$  a été détecté, indiquant que  $\text{PbO}_2$  n'a pas été entièrement converti en  $\text{PbI}_2$ .



**Figure 7 :** Diffractogrammes XRD d'échantillons de  $PbO_2$  électrodéposés pendant 2 minutes dans : a)  $S_a$  (solution nitrate), b)  $S_b$  (solution acétate), et d'échantillons de  $PbI_2$  obtenus après immersion dans  $S_c$  pendant 5 minutes d'un échantillon de  $PbO_2$  électrodéposé dans : c)  $S_a$  (solution nitrate, échantillon D<sub>1</sub>), d)  $S_b$  (solution acétate, échantillon D<sub>2</sub>).

La conversion de  $PbO_2$  en  $PbI_2$  (échantillons D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>) par réaction d'échange d'anions dans une solution alcoolique contenant HI sur des substrats verre/FTO a également été étudiée par spectroscopie UV-visible.



**Figure 8 :** Spectres d'absorption des échantillons de  $PbI_2$  (D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>).

Les spectres UV-visible des films  $PbI_2$  (**Figure 8**) montrent un début d'absorption à 515 nm, avec un pic excitonique à 495 nm pour l'échantillon D<sub>2</sub> uniquement, suivi d'une absorption continue qui s'étend vers la région UV. Il est remarquable de mentionner ici que l'absorbance mesurée pour D<sub>2</sub> était substantiellement plus élevée que celle mesurée pour D<sub>1</sub> sur toute la gamme de longueurs d'onde d'absorption. Cette constatation souligne à nouveau que l'échantillon D<sub>2</sub> de

$\text{PbI}_2$  est plus intéressant que l'échantillon  $\text{D}_1$ , sachant qu'il s'est déjà avéré plus uniforme que  $\text{D}_1$  et totalement exempt de  $\text{PbO}_2$  malgré une durée d'immersion identique dans  $\text{S}_c$ .

## 2.3. Influence de temps de trempage dans HI et MAI sur les propriétés de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

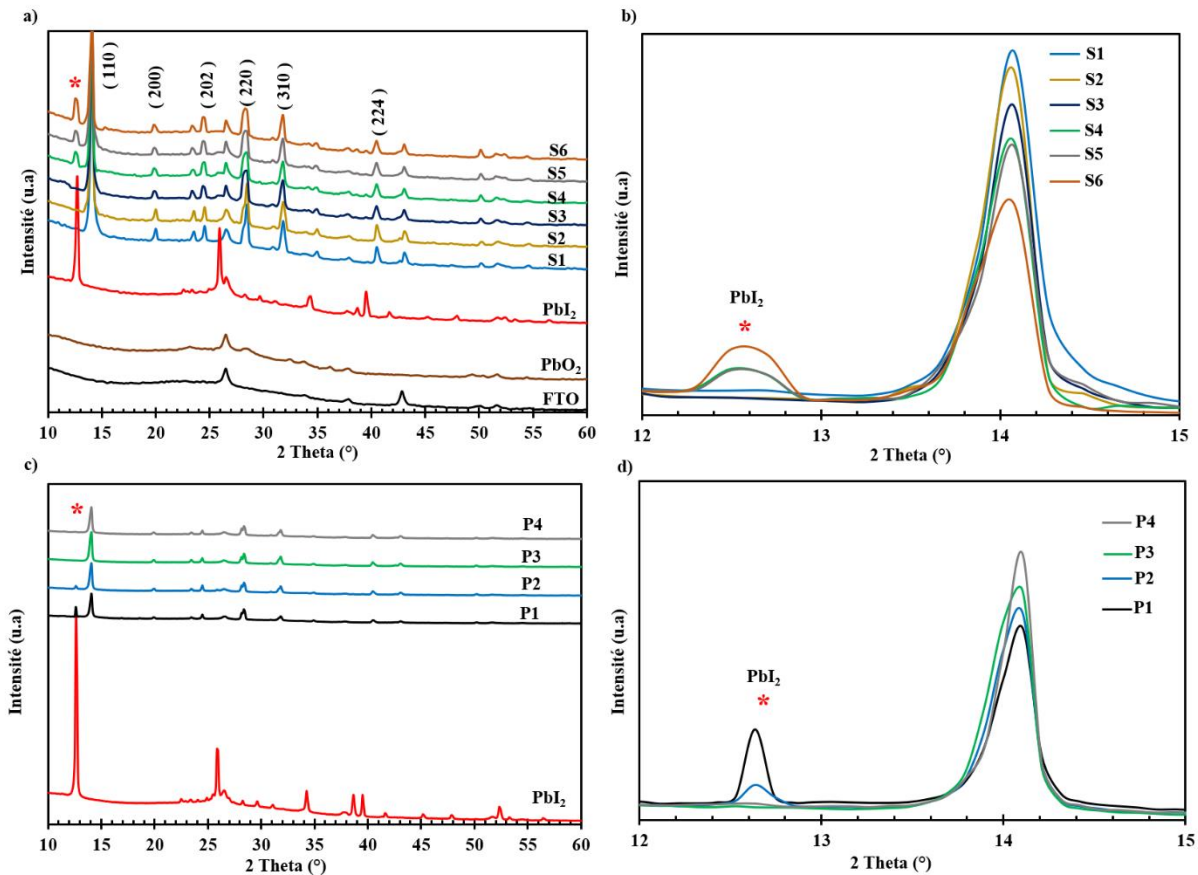
### 2.3.1. Analyses structurales : DRX

En conséquence, comme des films minces de  $\text{PbI}_2$  plus intéressants ont été obtenus à partir d'échantillons de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés dans  $\text{S}_b$  (solution aqueuse d'acétate), l'étape suivante a consisté pour nous à définir les paramètres de synthèse optimisés des échantillons de  $\text{PbI}_2$  permettant finalement la préparation d'échantillons de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  pure par immersion dans  $\text{S}_d$  (solution de MAI/isopropanol) pendant différents temps d'immersion. Dans ce but, des échantillons de  $\text{PbO}_2$  tous électrodéposés dans  $\text{S}_b$  (solution aqueuse d'acétate) en utilisant des paramètres d'électrodépôt identiques, ont été convertis en différents films de  $\text{PbI}_2$  par immersion dans  $\text{S}_c$  (solution de HI dans l'éthanol) en appliquant des durées d'immersion variant entre 1 et 15 minutes (voir échantillons  $\text{S}_1$ - $\text{S}_6$  dans le **Tableau 1**). Ces derniers ont ensuite tous été convertis en échantillons de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par immersion dans  $\text{S}_d$  (solution de MAI dans l'isopropanol) pendant 20 à 180 minutes (voir échantillons  $\text{P}_1$ - $\text{P}_4$  dans le **Tableau 1**).

La conversion de tous les films de  $\text{PbI}_2$  en couches minces de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  a été confirmée par DRX (voir **Figure 9a** et **c**, respectivement) quels que soient les temps d'immersion dans les solutions de HI et de MAI. Ainsi, des cristaux de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de haute qualité se sont formés sur le FTO pour tous les films (échantillons  $\text{S}_1$ - $\text{S}_6$ ,  $\text{P}_1$ - $\text{P}_4$ ). Ceci a été mis en évidence par l'apparition de pics nets à  $14,2^\circ$ ,  $20,0^\circ$ ,  $23,6^\circ$ ,  $24,6^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $31,8^\circ$ ,  $35,0^\circ$ ,  $40,5^\circ$ ,  $43,2^\circ$  et  $50,2^\circ$  qui correspondent aux plans (110), (200), (211), (202), (220), (310), (312), (224), (314) et (404) de la structure cristalline tétragonale typique de la pérovskite [50], [51].

Cependant, en plus de la phase pérovskite, tous les films ont également montré la présence de  $\text{PbI}_2$  non converti (marqué par \*), puisqu'un pic de diffraction situé à une position 2  $\theta$  de  $12,5^\circ$  et caractéristique de  $\text{PbI}_2$  a été noté pour  $\text{S}_4$ - $\text{S}_6$  et  $\text{P}_1$ - $\text{P}_4$  (voir **Figure 9a** et **c**). Dans ce cas, à mesure que le temps de trempage dans HI augmente, l'intensité de pic de  $\text{PbI}_2$  augmente et celle du pic de la pérovskite diminuent, ce qui indique que la taille des cristallites de  $\text{PbI}_2$  augmente

(voir **Figure 9b**). De même, un court temps de trempage dans la solution MAI pour les deux échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> n'est manifestement pas suffisant pour convertir tout le précurseur  $\text{PbI}_2$  (**Figure 9c**). D'autre part, lorsque le temps de trempage dans le MAI augmente, les intensités et la largeur du pic caractéristique de  $\text{PbI}_2$  diminuent, ce qui est associé à une augmentation des intensités de pic de la pérovskite (voir **Figure 9d**).



**Figure 9** : a, b) Diffractogrammes DRX des couches  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillons S<sub>1</sub>-S<sub>6</sub>, voir Tableau 1 pour les différents paramètres de synthèse). c, d) Diffractogrammes DRX des couches de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillons P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>, voir Tableau 1 pour les différents paramètres de synthèse).

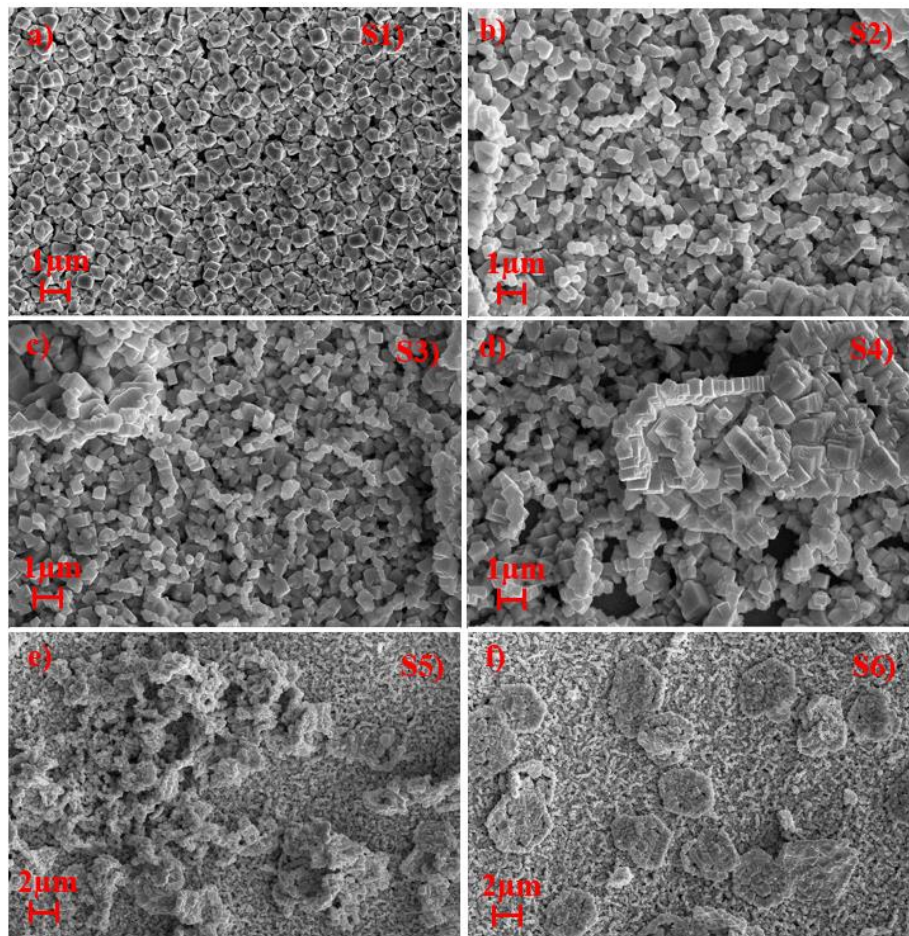
Cette observation indique que le mécanisme de conversion commence à la surface des cristallites de  $\text{PbI}_2$  et progresse vers le centre. Par conséquent, la cristallinité de la phase  $\text{MAPbI}_3$  a augmenté tandis que celle de  $\text{PbI}_2$  a diminué progressivement. En fait, certaines études ont suggéré que la présence du pic représentant le plan (001) de la phase hexagonale polytype 2H de  $\text{PbI}_2$  était principalement due à la phase  $\text{PbI}_2$  rémanente dans la structure pérovskite [52], ce qui



indique que les films de  $\text{PbI}_2$  plus épais n'ont pas été entièrement convertis en la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  souhaitée [53], [54].

### 2.3.2. Analyses morphologiques

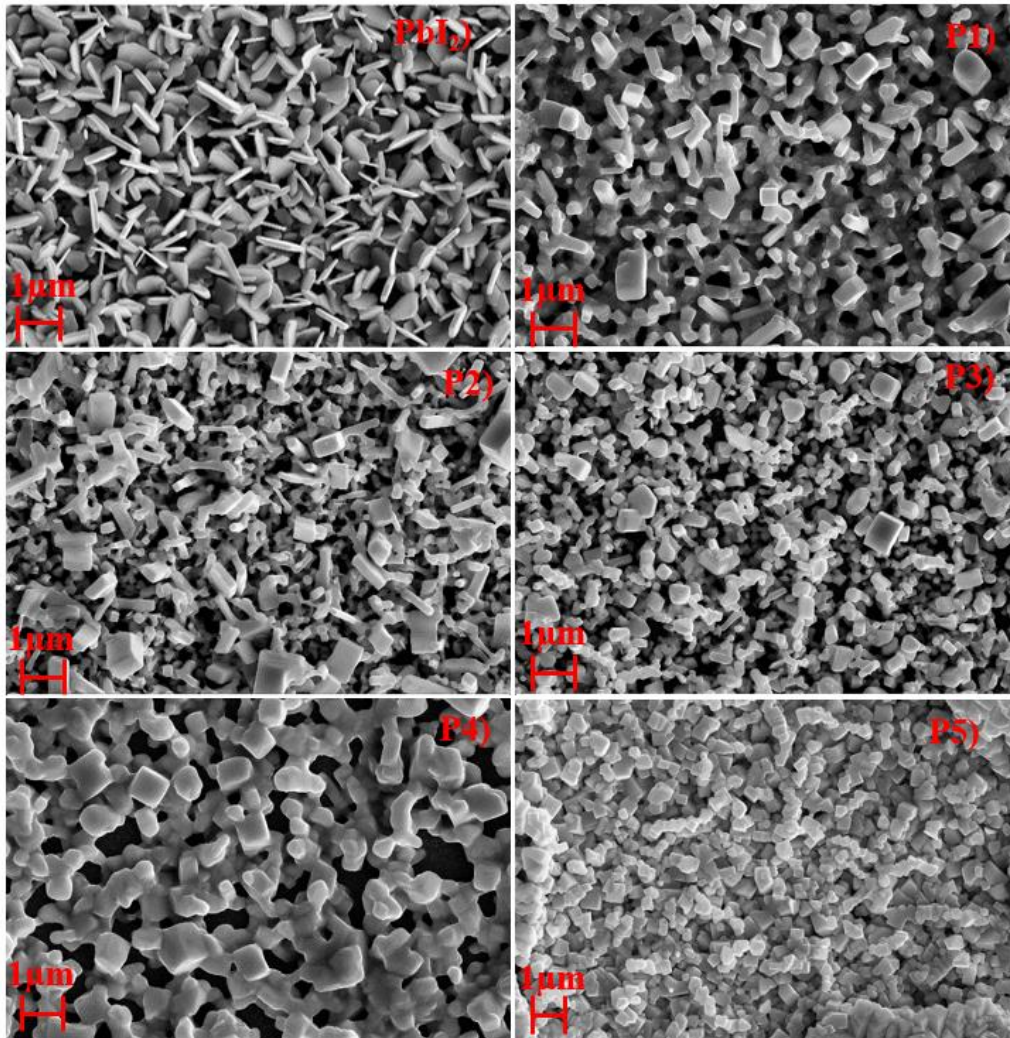
D'après les observations MEB, il apparaît que les films de pérovskite (échantillons S<sub>1</sub>) présentent une morphologie bien maîtrisée avec de multiples grains de forme assez régulière (Figure 10a).



**Figure 10 :** Images MEB d'un échantillon de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtenu par immersion d'un  $\text{PbI}_2$  dans S<sub>d</sub> (solution MAI/isopropanol) pendant 3 heures à différents temps d'immersion dans HI.

Au fur et à mesure que le temps de trempage dans la solution HI augmente (2 minutes, **Figure 10b** échantillon S<sub>2</sub>), des cristaux cubiques de pérovskite de haute qualité sont formés, présentant une distribution de taille étroite et une couche compacte sur le substrat en verre/FTO.

Une augmentation supplémentaire du temps de trempage dans la solution HI ( $S_3$  à  $S_6$ ) a stimulé la formation de gros cubes aux formes arbitraires (voir **Figure 10c-f**).



**Figure 11** : Images MEB d'un échantillon de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtenu par immersion d'une couche mince de  $\text{PbI}_2$  dans  $S_a$  (solution MAI/isopropanol) pendant différents temps à un temps d'immersion fixe dans HI (2 minutes).

Etant donné le rôle surprenant du temps de trempage dans la solution MAI sur la morphologie, nous avons exploré le processus de conversion en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure 11**). Une distribution arbitraire avec des énormes plaquettes verticales de  $\text{PbI}_2$  est présente dans la **Figure 11a**, ce qui facilite la diffusion de la solution de MAI dans les espaces entre les microplaquettes de  $\text{PbI}_2$ .

Visuellement, de petits domaines de plaquettes d'iodure de plomb II étaient encore présents lorsque le temps d'immersion dans le MAI variait entre 20 et 40 min (voir les échantillons  $P_1$  et  $P_2$

dans les **Figure 11b** et **c**) avec un grand nombre de cubes cristallins de pérovskite indiquant la conversion des plaquettes  $\text{PbI}_2$  en cubes cristallins de pérovskite de taille différente. Une telle observation a confirmé nos résultats de DRX selon lesquels des domaines de  $\text{PbI}_2$  subsistent dans la couche obtenue de pérovskite à des temps d'immersion plus faibles dans le MAI. Au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, les structures en plaquettes disparaissent progressivement (**Figure 11d** et **e**). Lorsque le temps d'immersion a augmenté à 180 mn (**Figure 11f**), de plus gros grains de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et une plus faible densité de trous sont apparus. Cela implique la re-déposition par dissolution de pérovskite plus petite sur des cristaux cubiques de pérovskite plus grands.

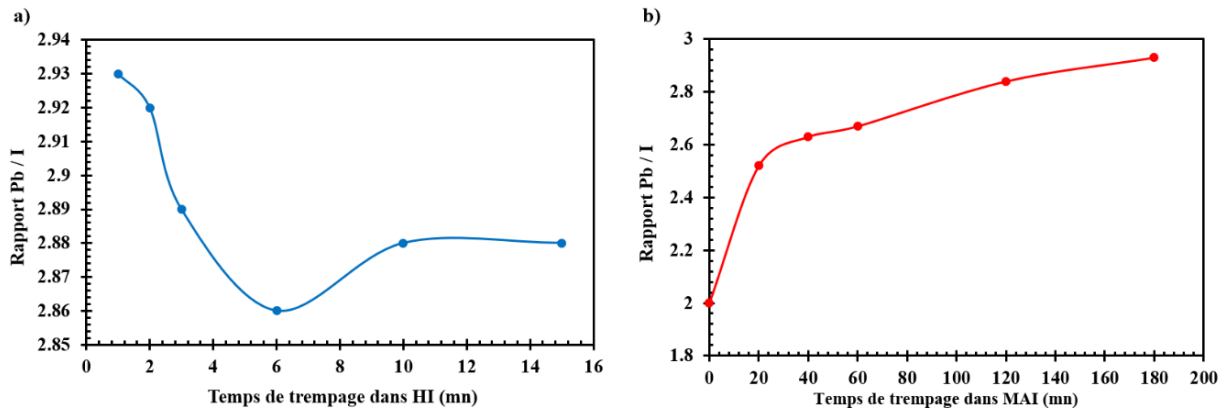
### 2.3.3. Analyse quantitative : EDS

Afin de quantifier les quantités de plomb et d'iodure présentes dans nos échantillons de pérovskite, une analyse EDS a été réalisée (**Figure 12**). Le rapport Pb/I pour le  $\text{PbI}_2$  pur est de 2, ce rapport devrait normalement augmenter pour atteindre 3 pour une pérovskite pure dépourvue d'impuretés  $\text{PbI}_2$ . Comme le montre la **Figure 12a**, le rapport Pb/I diminue progressivement de 2,93 à 2,87, lorsque le temps de trempage dans la solution HI augmente. Cela indique qu'un temps de trempage plus long de  $\text{PbO}_2$  dans HI ne favorise pas la conversion complète en pérovskite et que la phase  $\text{PbI}_2$  est encore présente comme le suggère l'analyse DRX. Au contraire, des temps de trempage plus longs dans la solution MAI augmentent le rapport Pb/I (**Figure 12b**), ce qui indique que le  $\text{PbI}_2$  a été converti progressivement en pérovskite, comme suggéré précédemment par les investigations menées par DRX et SEM.

A partir de ces résultats obtenus par EDS concernant les pourcentages atomiques de plomb et d'iode dans les couches finales de pérovskite, nous avons effectué le calcul du pourcentage des motifs  $\text{PbI}_2$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  présents dans ces mêmes couches pour chacun des différents temps de trempage dans HI et dans MAI. Pour cela, nous avons établi et résolu un système de deux équations à deux inconnus reliant les pourcentages atomiques de Pb et I ( $\text{at.}\%_{\text{Pb}}$  et  $\text{at.}\%_{\text{I}}$ ) déterminés à partir l'EDS dans la couche finale de pérovskite avec les pourcentages de motifs  $\text{PbI}_2$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\%(\text{PbI}_2)$  et  $\%(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ ):

$$2\%(\text{PbI}_2) + 3\%(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3) = \text{at.}\%_{\text{I}} \quad \text{et} \quad (\%(\text{PbI}_2) + \%(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)) = \text{at.}\%_{\text{Pb}}$$

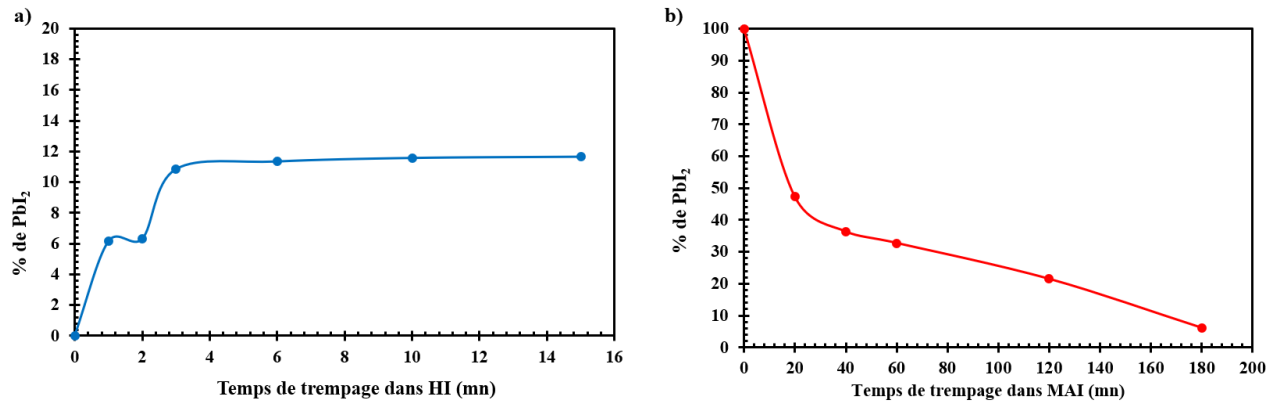




**Figure 12 :** a) Rapport plomb/iodure (Pb/I) en fonction du temps de trempage dans les solutions HI pour un temps de trempage fixe dans MAI (180 minutes). b) Rapport plomb/iodure en fonction du temps de trempage dans les solutions MAI pour un temps de trempage fixe dans MAI (2 minutes).

Les résultats sont illustrés dans la **Figure 13a** montrent qu'avec une augmentation de temps de trempage dans HI, le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  augmente de 0 % pour un temps de trempage de 0 s à presque 12% pour un temps de trempage maximum de 15 mn, alors que dans la **Figure 13b**, on voit très bien la diminution du  $\%(\text{PbI}_2)$  de 100% pour un temps de trempage dans MAI égal à 0 s jusqu'à 6% pour un temps de trempage maximum de 180 mn. Cela signifie que le  $\text{PbI}_2$  est toujours présent dans la couche finale de pérovskite avec différents pourcentages, bien qu'il ne soit détecté par DRX que pour des pourcentages supérieurs à 22%, qui correspond sans doute au seuil de détection de la DRX.

Grâce aux résultats de SEM, nous avons bien observé les transitions morphologiques des plaquettes de  $\text{PbI}_2$  vers des cubes de pérovskites en passant par un état intermédiaire entre les deux. Cela suggère fortement que le  $\text{PbI}_2$  se re-dissout dans la solution de MAI et recristallise sous forme de cubes de pérovskite. Il se peut également que l'étape de transition morphologique entre les plaquettes de  $\text{PbI}_2$  et les cubes de pérovskite produise un composé amorphe qui ne peut donc pas être détecté par DRX.



**Figure 13 :** Pourcentage moléculaire de  $\text{PbI}_2$  dans la couche de pérovskite en fonction de : a) temps de trempage dans HI, b) temps de trempage dans MAI.

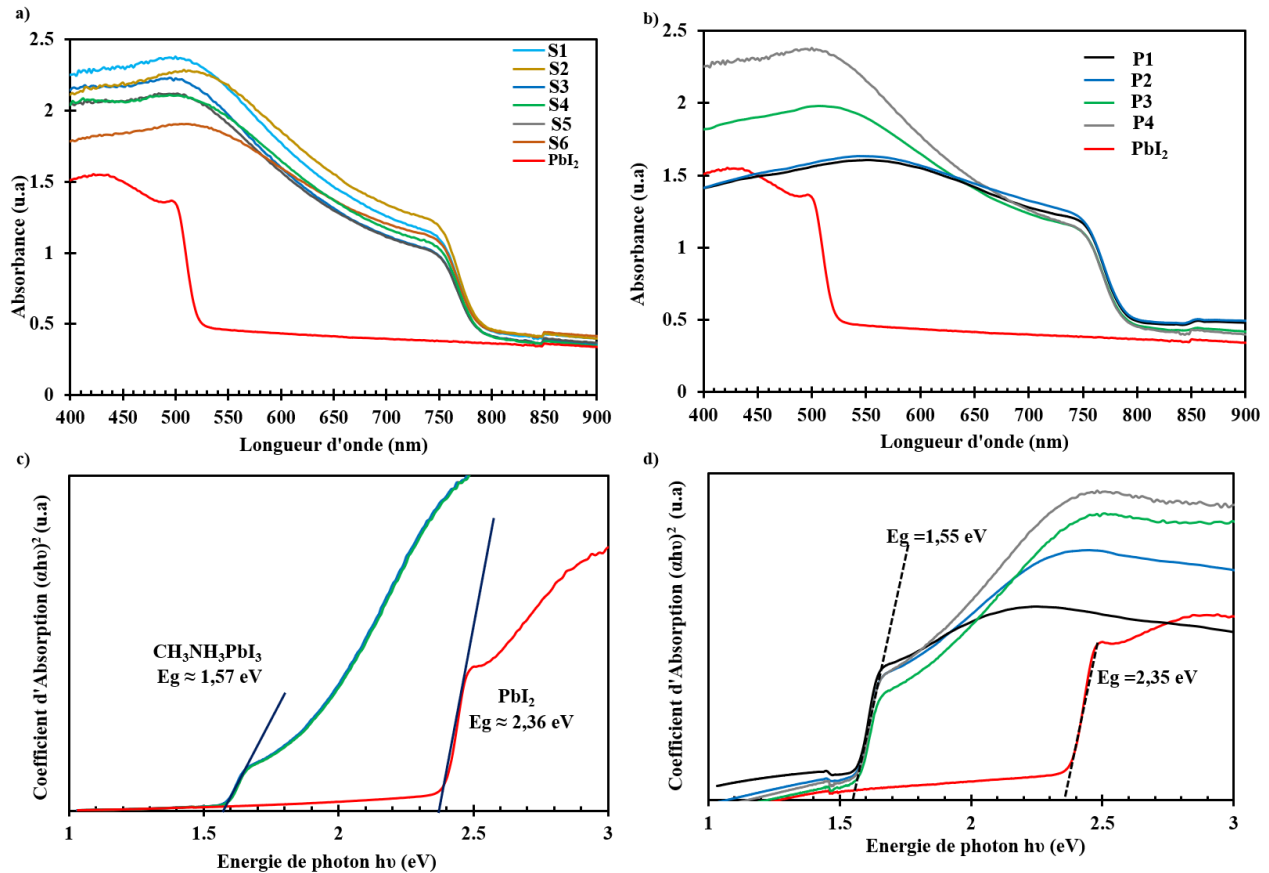
### 2.3.4. Analyse optique : Spectrophotométrie UV-Visible

Les bandes interdites optiques des films de  $\text{PbI}_2$  et de pérovskite synthétisée dans ce travail ont été déterminées en construisant des diagrammes de Tauc à partir des spectres UV-vis obtenus pour chacun de ces échantillons (**Figure 14**). Rappelons que l'équation de Tauc peut s'écrire comme suit :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (8)$$

Dans cette équation,  $n = 1/2$  pour les transitions optiques directes, et  $\alpha$ ,  $h\nu$  et  $E_g$  sont respectivement le coefficient d'absorption, l'énergie des photons et l'énergie de la bande interdite optique de la couche étudiée [55].

Comme le montre les **Figure 14a et b**, pour tous les échantillons de pérovskite (S1-S6 ainsi que P1-P4), les spectres d'absorbance correspondants sont très similaires et une absorbance intense a été mesurée pour chacun d'entre eux sur toute la gamme visible, ce qui n'est pas le cas pour un échantillon de  $\text{PbI}_2$ . La longueur d'onde du bord d'absorption subit un déplacement massif, passant de 510-530 nm pour  $\text{PbI}_2$  à 760-780 nm pour tous les échantillons de pérovskite, témoignant ainsi de la conversion chimique réussie de  $\text{PbI}_2$  en une pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et de la transition structurale détectée par les analyses par DRX. Il apparaît donc que le début de l'absorption ne change pas avec la durée d'immersion des échantillons de  $\text{PbO}_2$  dans  $S_c$  (solution HI/éthanol). L'évolution de ces spectres avec le temps de réaction est en bon accord avec un changement de couleur des échantillons, qui passe du jaune citron pour le  $\text{PbI}_2$  cristallin au brun foncé pour le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , comme le montrent les images en médaillon de la **Figure 14a**.



**Figure 14 :** a-c) Spectres d'absorption et coefficient d'absorption, respectivement des films de  $\text{PbI}_2$  et de pérovskite synthétisés à différents temps d'immersion dans HI (voir **Tableau 1**), b-d) Spectre d'absorption et coefficient d'absorption, respectivement des films de  $\text{PbI}_2$  et de pérovskite synthétisés à différents temps d'immersion dans le MAI (voir **Tableau 1**).

De plus, tous les spectres sont décalés vers le haut, probablement en raison des effets de la diffusion de la lumière provoquée par la formation de grands cristaux de pérovskite. Les bandes interdites optiques estimées de toutes les couches de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  fabriquées ( $S_1$ - $S_6$  ainsi que  $P_1$ - $P_4$ ) sont toutes très proches de 1,55 eV, la valeur de la bande interdite habituellement rapportée dans la littérature pour la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [52], et donc très différente de celle déterminée pour les films minces de  $\text{PbI}_2$ , c'est-à-dire 2,39 eV (voir **Figure 14c** et **d**).

### 2.3.5. Analyse électrochimique : Tracés Mott-Schottky (MS)

Des mesures de Mott-Schottky (MS) ont été effectuées afin de déterminer la capacité de chacun des échantillons de pérovskite ( $S_1$ - $S_6$  et  $P_1$ - $P_4$ ). Les tracés MS résultants, c'est-à-dire les tracés de  $1/C^2$  en fonction du potentiel appliqué à différentes fréquences pour l'échantillon  $S_4$  (voir

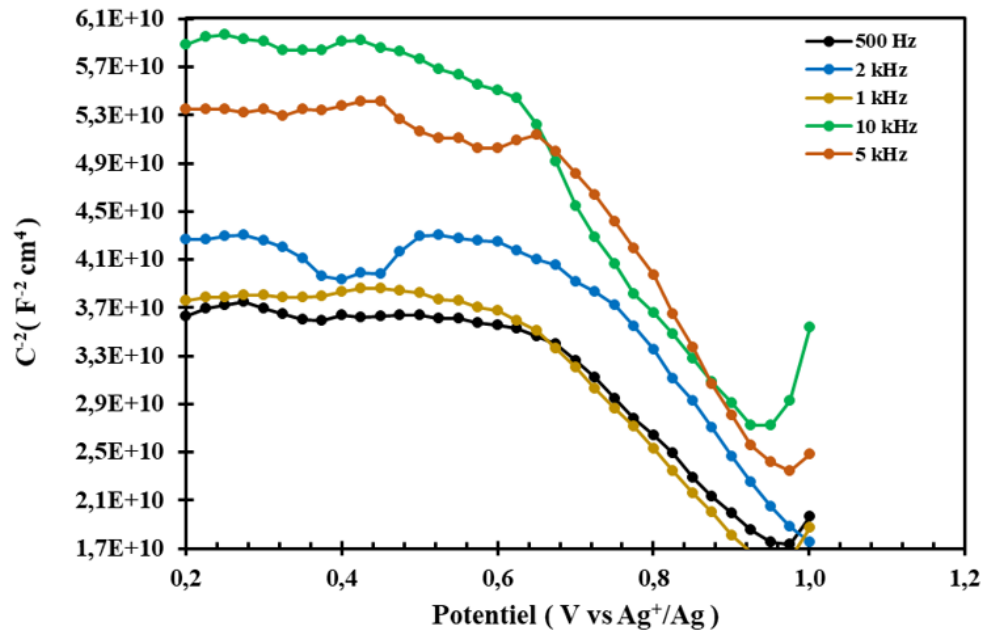
**Figure 15**), sont en bon accord avec l'équation de Mott-Schottky. Cette dernière établit une relation simple entre la capacité d'une couche de charge d'espace et le potentiel de bande plate ( $E_{\text{FB}}$ ) :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_A} \left[ (E_{\text{FB}} - E) - \frac{kT}{q} \right] \quad (9)$$

Où C est la capacité interfaciale (i.e. la capacité de la zone de charge d'espace du semi-conducteur, en Farad (F)),  $\epsilon$  est la constante diélectrique de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (6,5) [25]  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,85 \times 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>), A est la surface (1,5 cm<sup>2</sup> dans nos conditions expérimentales),  $N_A$  est la densité de dopage (également appelée densité de porteurs, en cm<sup>-3</sup>) des donneurs/accepteurs dans le semi-conducteur, qui sont des paramètres importants pour décrire une interface semi-conducteur/électrolyte, E est le potentiel appliqué,  $E_{\text{FB}}$  est le potentiel de bande plate (ou potentiel intégré) lorsqu'une électrode semi-conductrice est mise en contact avec une solution électrolytique, T est la température absolue (298 K), k est la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>) et q est la charge électronique ( $1,6 \times 10^{-19}$  C). Le terme de température est généralement faible et peut être négligé (à température ambiante,  $kT/q$  dans l'équation (9) vaut 0,026 V).

Comme le montre la **Figure 15**, les tracés MS d'un film épais de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $S_4$ ) (épaisseur > 1  $\mu\text{m}$ ) ont été obtenus à différentes fréquences. Ils montrent tous une dépendance linéaire du terme  $1/C^2$  avec le potentiel appliqué sur approximativement la même gamme de potentiel, c'est-à-dire de 0,64 à 0,95 V vs.  $\text{Ag}^+(10 \text{ mM})/\text{Ag}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , qui est perdue pour les valeurs de potentiel inférieures à 0,64 V vs.  $\text{Ag}^+(10 \text{ mM})/\text{Ag}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ . A partir de l'exploitation des coordonnées du point d'intersection de la partie linéaire de ces tracés MS avec l'axe des x (axe des potentiels), des valeurs de potentiel de bande plate ont été extraites pour différentes valeurs de fréquence (voir **Tableau 2**). Elles sont le plus souvent en bon accord avec celles publiées dans la littérature [56]. Il est intéressant d'observer à partir des données rapportées dans la littérature que les valeurs d' $E_{\text{FB}}$  des films minces de pérovskite dépendent de la méthode de synthèse. Par exemple, l' $E_{\text{FB}}$  de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  élaboré par « spin coating » est de 0,67 V a une fréquence donnée avec la même électrode de référence [25], [57]. Même si l'on a constaté que l' $E_{\text{FB}}$  varie avec la fréquence pour un échantillon de pérovskite donné, et normalement c'est très logique parce que la fréquence utilisée, qui a généralement une influence sur les valeurs calculées (dispersion de la courbe de Mott-Schottky avec la fréquence), n'est pas la même. En plus, la variation n'est pas assez significative. En effet, Il est intéressant de noter que ces analyses ont été réalisées dans la même solution organique (mêmes solvants, même couple rédox et même

concentration) pour faciliter la comparaison. En effet, ces facteurs ont une grande influence sur les valeurs d' $E_{\text{FB}}$ . De plus, le type de semi conductivité et la méthode de préparation des films ont également un impact. C'est pourquoi il est difficile de comparer les valeurs d' $E_{\text{FB}}$  à celles rapportées dans la littérature. Aucune dépendance évidente n'a été observée dans nos conditions expérimentales, ce qui pourrait suggérer que nous mesurons toujours la même valeur, c'est-à-dire  $0,98 \pm 0,03 \text{ V vs Ag}^+(10 \text{ mM})/\text{Ag}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  avec une petite incertitude et ce qu'est déjà trouvé avec autre études en fonction de fréquence [25].



**Figure 15 :** Tracés Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $S_4$ ) dans une solution électrolytique  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.1 M à différentes fréquences.

Le graphique  $C^{-2}$  montre des perturbations autour de 0,45 V vs.  $\text{Ag}^+(10 \text{ mM})/\text{Ag}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  qui ont également été détectées dans des films minces déposés sur des substrats d'oxyde conducteur. Elles sont considérées comme une indication que la région de déplétion s'est étendue au substrat avec le potentiel appliqué [58]. Le tracé de Mott-Schottky présenté dans la **Figure 15** montre un comportement linéaire avec une pente négative sur une large gamme de potentiel jusqu'à la valeur de la bande plate ( $E_{\text{FB}}$ ). Ce comportement est cohérent avec une jonction semi-conducteur/électrolyte idéale, et le signe de la pente de ce tracé MS est clairement cohérent avec un semi-conducteur de type p. L' $E_{\text{FB}}$  et la densité de porteurs ( $N_A$ ) peuvent être déterminés à partir de la pente ( $S$ ) du diagramme MS :

$$|S| = 2/(q\varepsilon_0\varepsilon_r N_A) \quad (10)$$

A partir de cette équation et des tracés MS, des valeurs de densité de porteurs ont été extraites pour différentes valeurs de fréquence (**Tableau 2**). Les valeurs obtenues sont toutes proches de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et donc plutôt supérieures à celles rapportées précédemment dans la littérature [57], [59], et il n'a pas été constaté qu'elles variaient avec les paramètres de synthèse utilisés jusqu'à présent dans ce travail pour les échantillons S<sub>1</sub>-S<sub>6</sub>.

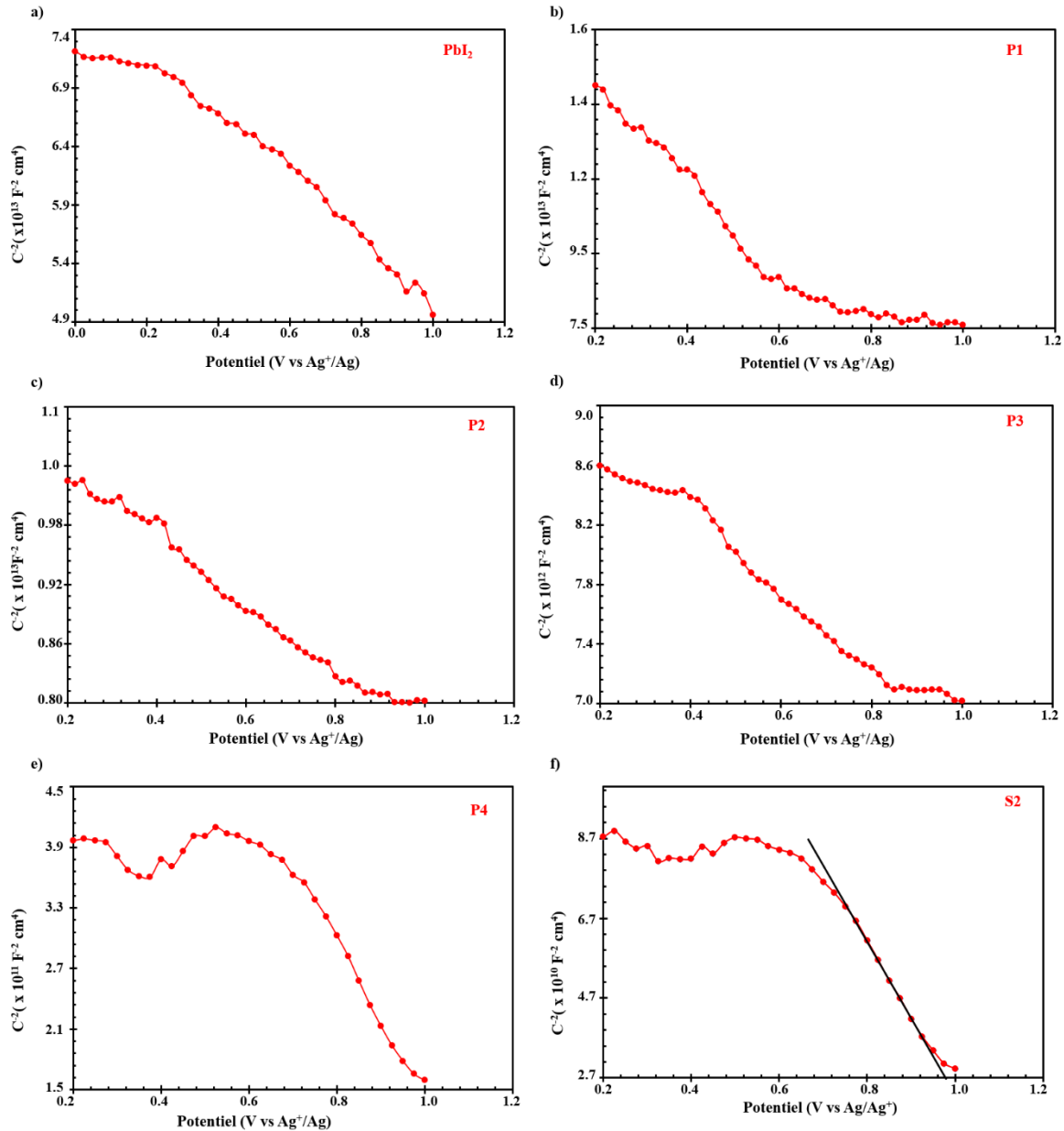
**Tableau 2** : Caractéristiques de l'interface pérovskite semi-conductrice  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /électrolyte obtenues à partir des tracés de Mott-Schottky pour différentes fréquences.

Fréquence (kHz)	$V_{\text{FB}}$ (V/Ag <sup>+</sup> (10 mM)/Ag in $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
0,5	0,96	$2,75 \times 10^{20}$
1	0,95	$2,70 \times 10^{20}$
2	1,01	$4,41 \times 10^{20}$
5	1,00	$1,10 \times 10^{20}$
10	1,00	$2,45 \times 10^{20}$

Puisqu'aucune variation de la densité de porteurs n'a été observée à différentes fréquences (**Figure 15**), des tracés MS des différentes couches de  $\text{PbI}_2$  pure et des pérovskites (P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>) immergées à différents temps dans le MAI à une fréquence fixe de 5 kHz ont été réalisés (**Figure 16**). La pente du tracé de MS pour tous les échantillons a montré une pente négative correspondant à la pérovskite de type p. La capacité des couches a diminué à partir du moment où elles ont été immergées dans le MAI, de  $10^{13}$  F pour la couche de  $\text{PbI}_2$  pure (voir **Figure 16a**) à  $10^{10}$  F en fonction du temps de trempage dans la solution de MAI, alors qu'elle était toujours constante en fonction de trempage dans HI ( $10^{10}$  F). Ceci a entraîné une augmentation de la densité de porteurs de  $10^{17}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (**Tableau 3**) pour les échantillons P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>.

Les densités de porteurs calculés pour les films de pérovskite (P<sub>1</sub>-P<sub>4</sub>) et de  $\text{PbI}_2$  sont illustrées dans le **Tableau 3**. Nous avons remarqué d'après les résultats d'EDS (voir **Figure 13**) que le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  resté dans les couches finales de pérovskite influe directement sur la densité de porteurs au sein des films de pérovskite. On observe que, pour les films S<sub>1</sub>-S<sub>6</sub>, le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  varie entre 6 et 22% alors que la densité de porteur reste quasi-constante et toujours de l'ordre  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On peut donc supposer que quel que soit le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  entre 6 et 22%, les films de pérovskite se comportent comme des semi-conducteurs de type p fortement dopés et qu'ils ne subissent pas d'influence du trempage dans HI, sachant que le temps de trempage

dans MAI est toujours fixé à 180 minutes. Par contre, le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  diminue en fonction du temps de trempage dans MAI (pour un temps de trempage dans HI toujours fixe à 2 minutes) et la densité de porteurs augmente de  $10^{17}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure 16 :** a-e) Tracés de Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (P1-P4 et S2) dans un électrolyte 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 5 kHz, f) Tracés de Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillon S4) mesurés à 5 kHz et extrapolation linéaire de la partie linéaire de la courbe permettant la détermination du potentiel de bande plate.

Il est remarquable ici que la densité de porteurs de  $\text{PbI}_2$  pure vaut  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , et lorsqu'on trempe la couche dans la solution de MAI, elle se transforme en une couche de pérovskite avec certains pourcentages (impureté) de  $\text{PbI}_2$  qui contrôle la densité de porteurs finale.

**Tableau 3 :** Caractéristiques de l'interface pérovskite semi-conductrice  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / électrolyte obtenues à partir des tracés de Mott-Schottky à 5 kHz pour tous les échantillons immergés dans le MAI.

Echantillons	$V_{\text{FB}}$ (V/Ag <sup>+</sup> (10 mM)/Ag in $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>PbI<sub>2</sub></b>	0,99	$1,04 \times 10^{17}$
<b>P<sub>1</sub></b>	0,62	$5,54 \times 10^{17}$
<b>P<sub>2</sub></b>	0,81	$4,42 \times 10^{18}$
<b>P<sub>3</sub></b>	0,88	$7,04 \times 10^{18}$
<b>P<sub>4</sub></b>	0,95	$2,20 \times 10^{19}$
<b>S<sub>2</sub></b>	0,97	$1,06 \times 10^{20}$

Par exemple pour un film de pérovskite obtenu après 20 minutes de trempage dans MAI, on détecte 47,2%  $\text{PbI}_2$ , et on observe que la densité de porteurs ne change pas par rapport à celle de  $\text{PbI}_2$  ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), alors qu'avec une augmentation du temps de trempage jusqu'à 40 ou 60 minutes, on obtient des films de pérovskite contenant 36 et 32% de  $\text{PbI}_2$  respectivement, et présentant une densité de porteurs de pérovskite qui atteint  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Finalement, avec l'augmentation du temps de trempage dans MAI jusqu'à des valeurs de 120 et 180 minutes qui conduisent à des films de pérovskite contenant des impureté de  $\text{PbI}_2$  à hauteur de 21 % et 6% respectivement, la densité de porteurs atteint les valeurs de  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  respectivement. Il apparait ainsi que pour un temps de trempage fixe dans HI (2 minutes), le pourcentage de  $\text{PbI}_2$  contrôle précisément la densité de porteurs de la couche de pérovskite impure obtenue. Ceci est probablement dû au  $\text{PbI}_2$  restant qui est présent en plus grande quantité dans des échantillons immergés dans le MAI pendant des temps plus longs que dans la solution HI (voir les résultats d'EDS). Cela suggère que plus la quantité de  $\text{PbI}_2$  restant dans les couches de pérovskite est grande, moins les couches obtenues sont fortement dopées. Par conséquent, le paramètre contrôlant la densité de porteurs dans ce cas est le temps de trempage dans la solution alcoolique de MAI via son influence sur le pourcentage de  $\text{PbI}_2$ . Cela indique que les propriétés (densité de porteurs en particulier) des couches de pérovskite synthétisées ici peuvent être ajustées en fonction de l'application souhaitée si bien qu'elles peuvent posséder des densités de porteurs faibles ou élevées.



Dans ce contexte, si l'on souhaite que la densité de porteurs des couches de pérovskite soit inférieure à  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, le temps de trempage dans le MAI devra être inférieur à 20 minutes à condition d'optimiser les paramètres de conversion (concentrations par exemple).

### **3. Conclusion**

En résumé, des films minces de pérovskites (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) semi-conductrices de type p présentant différentes densités de dopage ont été produits en utilisant une méthode de synthèse très simple impliquant seulement une étape d'électrodépôt de PbO<sub>2</sub> combinée à deux étapes consécutives de conversion chimique d'abord en PbI<sub>2</sub> puis en pérovskite qui ont été réalisées par immersion dans deux solutions alcooliques différentes contenant respectivement HI et MAI. Dans une première étape, une couche mince de PbO<sub>2</sub> uniforme et distribuée de manière homogène a été déposée en mode galvanostatique sur un substrat verre/FTO en utilisant une solution électrolytique aqueuse d'acétate de plomb (II). Ce PbO<sub>2</sub> uniforme et homogène a ensuite servi de précurseur dans une deuxième étape où il a été converti en PbI<sub>2</sub> qui a réagi dans une troisième étape avec le MAI pour conduire à la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> finale, comme le montrent des caractérisations morphologiques et structurales convaincantes. Les tracés de Mott-Schottky des films minces de pérovskite obtenus montrent tous une pente négative et leur exploitation a fourni un potentiel de bande plate, une densité de dopage et des valeurs de capacité qui sont plutôt supérieures pour les deux séries des échantillons (S et P) à celles de la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> conventionnelle synthétisée avec d'autres méthodes. Par conséquent, nous avons rapporté ici la production de couches minces de pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> de type p avec différentes densités de porteurs variant entre  $10^{17}$  et  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> et corrélées avec le temps de trempage d'échantillons identiques de PbI<sub>2</sub> dans notre solution alcoolique de MAI. C'est la première fois que la maîtrise de la densité de porteurs de pérovskites CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> de type p est rapportée dans le cas où la méthode de synthèse est l'électrodépôt combinée à deux étapes de conversion en solution. Cet apport est très important non seulement pour la suite de ce travail, mais aussi parce qu'il est parfaitement établi que la méthode de synthèse utilisée ici est très compétitive car très simple, hautement reproductible et facilement compatible avec des substrats de départ de grande surface à condition qu'ils soient conducteurs électroniques. Ces couches minces de pérovskite de type p pourraient être très intéressantes dans le futur pour servir de semi-conducteurs en vue du développement de dispositifs opto-électroniques innovants.

Selon ces résultats importants, ce matériau sera utilisé dans le chapitre suivant dans un dispositif photovoltaïque basé sur une jonction entre la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  synthétisée ici et une couche mince de nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>). La pérovskite obtenue dans ce chapitre servira de semi-conducteur de type p avec une densité de porteurs et des propriétés morphologiques et structurales modulables, ce qui nous permet de choisir le film de pérovskite idéale pour l'application photovoltaïque, tandis que les films d'a-CN<sub>x</sub> introduits dans le chapitre 3 serviront de semi-conducteurs de type n à condition de choisir judicieusement les paramètres de dépôt. Pour cette raison, nous avons sélectionné avec soin les deux SC utilisés pour élaborer de nouvelles jonctions photovoltaïques qui seront décrite dans le chapitre suivant.

## Références

- [1] J. C. Byers, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Pailleret, et O. A. Semenikhin, « Photocurrent Generation in Carbon Nitride and Carbon Nitride/Conjugated Polymer Composites », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no 9, p. 4579-4587, sept. 2012.
- [2] Joshua C. Byers, C. Deslouis, A. Pailleret, et O. A. Semenikhin, « Sustained Photovoltaic Effect from Nitrogen Rich Carbon Nitride ( $\text{CN}_x$ ) Prepared by Reactive Magnetron Sputtering », *Russ J Electrochem*, vol. 56, no 10, p. 859-867, oct. 2020.
- [3] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, et A. W. Y. Ho-Baillie, « Solar cell efficiency tables (version 54) », *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 27, no 7, p. 565-575, juill. 2019.
- [4] H. Zhang, H. Xu, X. Ji, J. Liang, et Q. Yu, « Progress toward Applications of Perovskite Solar Cells », *Energy Fuels*, vol. 34, no 6, p. 6624-6633, juin 2020.
- [5] A. K. Jena, A. Kulkarni, et T. Miyasaka, « Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects », *Chem. Rev.*, vol. 119, no 5, p. 3036-3103, mars 2019.
- [6] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, et H. J. Snaith, « Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no 3, p. 982, 2014.
- [7] F. Khelifaoui, I. Belaidi, N. Attaf, et M. S. Aida, « Effect of film structure on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite thin films' degradation », *AIP Advances*, vol. 11, no 2, p. 025226, févr. 2021.
- [8] G. Saleh et al., « Methylammonium Governs Structural and Optical Properties of Hybrid Lead Halide Perovskites through Dynamic Hydrogen Bonding », *Chem. Mater.*, vol. 33, no 21, p. 8524-8533, nov. 2021.
- [9] H. Li et al., « Interface Modification for Enhanced Efficiency and Stability Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no 24, p. 12948-12955, juin 2020.
- [10] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, et M. D. McGehee, « Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics », *Chem. Rev.*, vol. 119, no 5, p. 3418-3451, mars 2019.
- [11] T. Zhu, Y. Yang, et X. Gong, « Recent Advancements and Challenges for Low-Toxicity Perovskite Materials », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no 24, p. 26776-26811, juin 2020.
- [12] Q. Wang et al., « Qualifying composition dependent p and n self-doping in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no 16, p. 163508, oct. 2014.
- [13] J. Kim, S.-H. Lee, J. H. Lee, et K.-H. Hong, « The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no 8, p. 1312-1317, avr. 2014.
- [14] D.-K. Lee et N.-G. Park, « Materials and Methods for High-Efficiency Perovskite Solar Modules », *Solar RRL*, vol. 6, no 3, p. 2100455, mars 2022.
- [15] L.-L. Gao, C.-X. Li, C.-J. Li, et G.-J. Yang, « Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no 4, p. 1548-1557, 2017.
- [16] M. A. Green et al., « Solar cell efficiency tables (version 50) », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 25, no 7, p. 668-676, juill. 2017.
- [17] Q. Xiong et al., « Rear Interface Engineering to Suppress Migration of Iodide Ions for Efficient Perovskite Solar Cells with Minimized Hysteresis », *Adv Funct Materials*, vol. 32, no 7, p. 2107823, févr. 2022..

- [18] Z. Li et al., « Scalable fabrication of perovskite solar cells », *Nat Rev Mater*, vol. 3, no 4, p. 18017, avr. 2018.
- [19] L. A. Castriotta et al., « Light-Stable Methylammonium-Free Inverted Flexible Perovskite Solar Modules on PET Exceeding 10.5% on a 15.7 cm<sup>2</sup> Active Area », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no 25, p. 29576-29584, juin 2021.
- [20] Y.-H. Chiang, M. Anaya, et S. D. Stranks, « Multisource Vacuum Deposition of Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no 8, p. 2498-2504, août 2020.
- [21] Z. Chen et al., « Processing and Preparation Method for High-Quality Opto-Electronic Perovskite Film », *Front. Mater.*, vol. 8, p. 723169, oct. 2021.
- [22] M. Liu, M. B. Johnston, et H. J. Snaith, « Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition », *Nature*, vol. 501, no 7467, p. 395-398, sept. 2013.
- [23] P. Luo, Z. Liu, W. Xia, C. Yuan, J. Cheng, et Y. Lu, « A simple in situ tubular chemical vapor deposition processing of large-scale efficient perovskite solar cells and the research on their novel roll-over phenomenon in J–V curves », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no 23, p. 12443-12451, 2015.
- [24] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no 17, p. 6050-6051, mai 2009.
- [25] Z. Li, C. C. Mercado, M. Yang, E. Palay, et K. Zhu, « Electrochemical impedance analysis of perovskite–electrolyte interfaces », *Chem. Commun.*, vol. 53, no 16, p. 2467-2470, 2017.
- [26] D. Liu, J. Yang, et T. L. Kelly, « Compact Layer Free Perovskite Solar Cells with 13.5% Efficiency », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no 49, p. 17116-17122, déc. 2014.
- [27] I. Belaidi, F. Khelfaoui, N. Attaf, A. Azzizi, et M. S. Aida, « Solvent and Spinning Speed Effects on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Films Deposited by Spin Coating », *Phys. Status Solidi A*, vol. 216, no 22, p. 1900340, nov. 2019.
- [28] H. Back et al., « Achieving long-term stable perovskite solar cells via ion neutralization », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no 4, p. 1258-1263, 2016.
- [29] F. Ye et al., « Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no 7, p. 2295-2301, 2016.
- [30] A. T. Barrows, A. J. Pearson, C. K. Kwak, A. D. F. Dunbar, A. R. Buckley, et D. G. Lidzey, « Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no 9, p. 2944-2950, 2014.
- [31] S.-G. Li et al., « Inkjet printing of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  on a mesoscopic  $\text{TiO}_2$  film for highly efficient perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no 17, p. 9092-9097, 2015.
- [32] A. Mei et al., « A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability », *Science*, vol. 345, no 6194, p. 295-298, juill. 2014.
- [33] H. Chen, Z. Wei, X. Zheng, et S. Yang, « A scalable electrodeposition route to the low-cost, versatile and controllable fabrication of perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 15, p. 216-226, juill. 2015.
- [34] X.-P. Cui et al., « Electrodeposition of PbO and its in situ conversion to  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for mesoscopic perovskite solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 51, no 8, p. 1457-1460, 2015.
- [35] J. Huang et al., « Direct Conversion of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  from Electrodeposited PbO for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells », *Sci Rep*, vol. 5, no 1, p. 15889, déc. 2015.

- [36] G. Popov, M. Mattinen, M. L. Kemell, M. Ritala, et M. Leskelä, « Scalable Route to the Fabrication of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films by Electrodeposition and Vapor Conversion », ACS Omega, vol. 1, no 6, p. 1296-1306, déc. 2016.
- [37] G. H. A. Therese et P. V. Kamath, « Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides », Chem. Mater., vol. 12, no 5, p. 1195-1204, mai 2000.
- [38] M. Buda, J.-C. Moutet, A. Pailleret, E. Saint-Aman, et R. Ziessel, « Electrosynthesis and coordination chemistry of poly(ferrocene • bipyridyl) films », Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 484, no 2, p. 164-171, avr. 2000.
- [39] L. T. T. Kim, C. Gabrielli, A. Pailleret, et H. Perrot, « Correlation between ion-exchange properties and swelling/shrinking processes in hexasulfonated calix[6]arene doped polypyrrole films: ac-electrogravimetry and electrochemical atomic force microscopy investigations », Electrochimica Acta, vol. 56, no 10, p. 3516-3525, avr. 2011.
- [40] N. J. Gimble, K. Nieto, et A. L. Prieto, « Electrodeposition as a Powerful Tool for the Fabrication and Characterization of Next-Generation Anodes for Sodium Ion Rechargeable Batteries », Electrochem. Soc. Interface, vol. 30, no 1, p. 59-63, mars 2021.
- [41] R. N. Bhattacharya, « CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers », Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 113, p. 96-99, juin 2013.
- [42] C. Janáky et K. Rajeshwar, « The role of (photo)electrochemistry in the rational design of hybrid conducting polymer/semiconductor assemblies: From fundamental concepts to practical applications », Progress in Polymer Science, vol. 43, p. 96-135, avr. 2015.
- [43] C. Benmouhoub et al., « Influence of the Incorporation of  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles on the Ion Exchange Behavior of Dodecylsulfate Doped Polypyrrole Films: Ac-Electrogravimetry Investigations », Electrochimica Acta, vol. 145, p. 270-280, nov. 2014.
- [44] E. Ngaboyamahina, C. Debiemme-Chouvy, A. Pailleret, et E. M. M. Sutter, « Electrodeposition of Polypyrrole in  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays by Pulsed-Light and Pulsed-Potential Methods », J. Phys. Chem. C, vol. 118, no 45, p. 26341-26350, nov. 2014.
- [45] A. Pailleret, N. T. L. Hien, D. T. M. Thanh, et C. Deslouis, « Surface reactivity of polypyrrole/iron-oxide nanoparticles: electrochemical and CS-AFM investigations », J Solid State Electrochem, vol. 11, no 8, p. 1013-1021, mai 2007.
- [46] L. Chaal, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, G. Maurin, A. Pailleret, et B. Saidani, « Comparative AFM nanoscratching tests in air of bulk copper and electrogenerated cuprous oxide films », Surface Science, vol. 605, no 1-2, p. 121-130, janv. 2011.
- [47] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, et A. Pailleret, « pH sensing in aqueous solutions using a  $\text{MnO}_2$  thin film electrodeposited on a glassy carbon electrode », Electrochimica Acta, vol. 56, no 27, p. 9746-9755, nov. 2011.
- [48] G. Popov, M. Mattinen, M. L. Kemell, M. Ritala, et M. Leskelä, « Scalable Route to the Fabrication of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Thin Films by Electrodeposition and Vapor Conversion », ACS Omega, vol. 1, no 6, p. 1296-1306, déc. 2016.
- [49] I. Dhiaputra, B. Permana, Y. Maulana, Y. D. Inayat, Y. R. Purba, et A. Bahtiar, « Composition and crystal structure of perovskite films attained from electrodes of used car battery », Jatinangor, Indonesia, 2016, p. 050013.
- [50] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, et P. Meredith, « Electro-optics of perovskite solar cells », Nature Photon, vol. 9, no 2, p. 106-112, févr. 2015.
- [51] Z. Su et al., « Hole transporting material-free and annealing-free thermal evaporated planar perovskite solar cells with an ultra-thin  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-Cl}$  layer », Organic Electronics, vol. 26, p. 104-108, nov. 2015.

- [52] D. Song et al., « Managing Carrier Lifetime and Doping Property of Lead Halide Perovskite by Postannealing Processes for Highly Efficient Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no 40, p. 22812-22819, oct. 2015.
- [53] J. M. C. da Silva Filho et F. C. Marques, « Growth of Perovskite Nanorods from PbS Quantum Dots », *MRS Advances*, vol. 3, no 32, p. 1843-1848, juin 2018.
- [54] A. Ummadisingu et al., « The effect of illumination on the formation of metal halide perovskite films », *Nature*, vol. 545, no 7653, p. 208-212, mai 2017.
- [55] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, et D. P. Birnie, « Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system: Tauc method for optical absorption edge determination », *Phys. Status Solidi B*, vol. 252, no 8, p. 1700-1710, août 2015.
- [56] O. Almora, C. Aranda, E. Mas-Marzá, et G. Garcia-Belmonte, « On Mott-Schottky analysis interpretation of capacitance measurements in organometal perovskite solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no 17, p. 173903, oct. 2016.
- [57] W. A. Laban et L. Etgar, « Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no 11, p. 3249, 2013.
- [58] R. van de Krol, A. Goossens, et J. Schoonman, « Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase  $\text{TiO}_2$  », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no 5, p. 1723-1727, mai 1997.
- [59] W. Liu et Y. Zhang, « Electrical characterization of  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no 26, p. 10244-10249, 2014.

## Liste des figures

- Figure 1** : Tableau des rendements de conversion les plus élevés confirmés par NREL, tracé de 2009 à aujourd'hui..... 155
- Figure 2** : L'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires à pérovskite (PSC) Au cours des dernières années avec différentes zones de dispositif : cellules à petite surface (bleu), cellules à grande surface (rouge). ..... 156
- Figure 3** : Illustration schématique du procédé de synthèse d'un film de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sur un substrat verre/FTO à partir de l'électrodépôt d'une couche de  $\text{PbO}_2$  à partir de  $\text{S}_a$  ou  $\text{S}_b$  (étape 1) et de sa conversion ultérieure d'abord en  $\text{PbI}_2$  par immersion dans une solution HI/éthanol (étape 2) et finalement en  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  par immersion dans une solution MAI/isopropanol (étape 3). ..... 159
- Figure 4** : Courbes de chronopotentiométrie correspondant à la production de films minces de  $\text{PbO}_2$  sur des électrodes de travail verre/FTO. Courant imposé : 0,56 mA. Temps d'électrodépôt : 3 min. Encart : Courbes LSV réalisées dans des solutions électrolytiques aqueuses d'acétate en l'absence ( $\text{S}_b$  sans  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , voir courbe bleue) ou en présence d'acétate de plomb (II) ( $\text{S}_b$ ,



voir courbe rouge). Vitesse de balayage :  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les potentiels sont exprimés en V vs. AgCl/Ag..... 161

**Figure 5 :** a-e) Images MEB des couches de  $\text{PbO}_2$  par chronopotentiométrie dans une solution d'acétate de plomb à différents temps. f) La coupe transversale de l'échantillon électrodéposé pendant 3 minutes. .... 164

**Figure 6 :** Images MEB d'échantillons de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés pendant 5 minutes dans : a)  $S_a$ , b)  $S_b$ , et d'échantillons de  $\text{PbI}_2$  obtenus après immersion dans  $S_c$  pendant 5 minutes d'un échantillon de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé dans c)  $S_a$  (échantillon D1), d)  $S_b$  (échantillon D2). .... 165

**Figure 7 :** Diffractogrammes XRD d'échantillons de  $\text{PbO}_2$  électrodéposés pendant 2 minutes dans : a)  $S_a$  (solution nitrate), b)  $S_b$  (solution acétate), et d'échantillons de  $\text{PbI}_2$  obtenus après immersion dans  $S_c$  pendant 5 minutes d'un échantillon de  $\text{PbO}_2$  électrodéposé dans : c)  $S_a$  (solution nitrate, échantillon D<sub>1</sub>), d)  $S_b$  (solution acétate, échantillon D<sub>2</sub>). .... 167

**Figure 8 :** Spectres d'absorption des échantillons de  $\text{PbI}_2$  (D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>). .... 167

**Figure 9 :** a, b) Diffractogrammes DRX des couches  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillons  $S_1$ - $S_6$ , voir Tableau 1 pour les différents paramètres de synthèse). c, d) Diffractogrammes DRX des couches de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillons  $P_1$ - $P_4$ , voir **Tableau 1** pour les différents paramètres de synthèse). .... 169

**Figure 10 :** Images MEB d'un échantillon de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtenu par immersion d'un  $\text{PbI}_2$  dans  $S_d$  (solution MAI/isopropanol) pendant 3 heures à différents temps d'immersion dans HI. .... 170

**Figure 11 :** Images MEB d'un échantillon de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  obtenu par immersion d'une couche mince de  $\text{PbI}_2$  dans  $S_d$  (solution MAI/isopropanol) pendant différents temps à un temps d'immersion fixe dans HI (2 minutes)..... 171

**Figure 12 :** a) Rapport plomb/iodure (Pb/I) en fonction du temps de trempage dans les solutions MAI pour un temps de trempage fixe dans HI (2 minutes). b) Rapport plomb/iodure en fonction du temps de trempage dans les solutions HI pour un temps de trempage fixe dans MAI (180 minutes)..... 173

**Figure 13 :** Pourcentage moléculaire de  $\text{PbI}_2$  dans la couche de pérovskite en fonction de : a) temps de trempage dans HI, b) temps de trempage dans MAI..... 174

**Figure 14 :** a-c) Spectres d'absorption et coefficient d'absorption, respectivement des films de  $\text{PbI}_2$  et de pérovskite synthétisés à différents temps d'immersion dans HI (voir **Tableau 1**), b-d) Spectre

d'absorption et coefficient d'absorption, respectivement des films de  $\text{PbI}_2$  et de pérovskite synthétisés à différents temps d'immersion dans le MAI (voir **Tableau 1**). ..... 175

**Figure 15 :** Tracés Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{S}_4$ ) dans une solution électrolytique  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.1 M à différentes fréquences..... 177

**Figure 16 :** a-e) Tracés de Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{P}_1$ - $\text{P}_4$  et  $\text{S}_2$ ) dans un électrolyte 0,1 M  $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à 5 kHz, f) Tracés de Mott-Schottky de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (échantillon  $\text{S}_4$ ) mesurés à 5 kHz et extrapolation linéaire de la partie linéaire de la courbe permettant la détermination du potentiel de bande plate. .... 179

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Différents paramètres de synthèse des films minces de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . ..... 162

**Tableau 2 :** Caractéristiques de l'interface pérovskite semi-conductrice  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /électrolyte obtenues à partir des tracés de Mott-Schottky pour différentes fréquences. .... 178

**Tableau 3 :** Caractéristiques de l'interface pérovskite semi-conductrice  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / électrolyte obtenues à partir des tracés de Mott-Schottky à 5 kHz pour tous les échantillons immergés dans le MAI..... 180





---

# Chapitre V : Elaborations et caractérisations des Jonctions

---

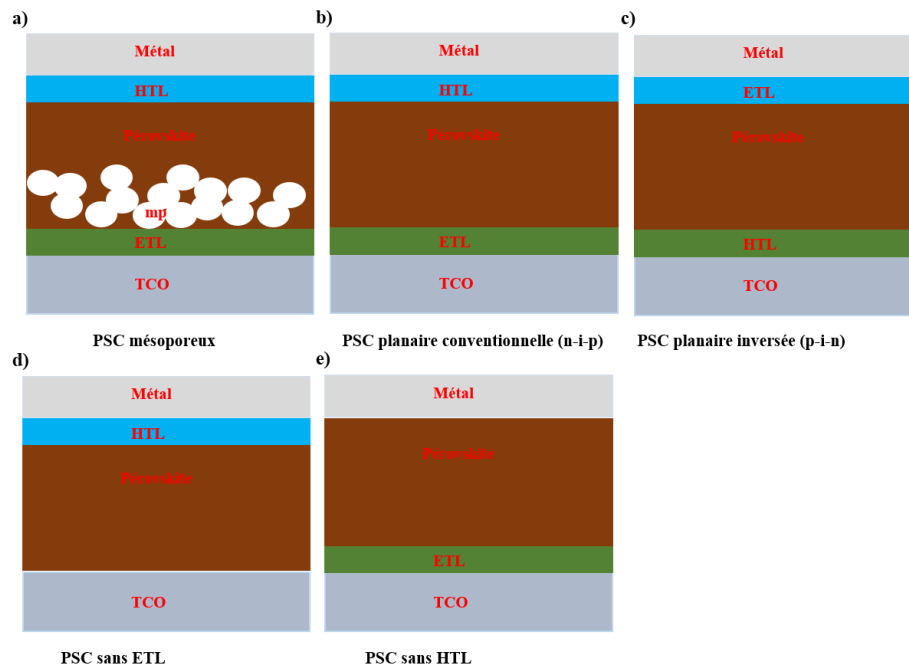
## Sommaire

1. Introduction	191
2. Partie expérimentale	193
3. Elaboration et caractérisation des jonctions	194
3.1. Structure du dispositif	194
3.2. Elaboration et caractérisation des dispositifs photovoltaïques :	
Verre/ITO/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /a-CN <sub>x</sub>	195
3.2.1. Elaborations des dispositifs	195
3.2.2. Caractérisations des dispositifs photovoltaïques	198
3.2.3. Efficacité quantique externe : EQE	199
3.2.4. J-V caractéristiques des dispositifs CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /a-CN <sub>x</sub>	201
3.2.5. Études de stabilité	203
3.2.6. Discussion sur les résultats expérimentales	206
4. Modélisation numérique et simulation de dispositifs	210
4.1. Structure des dispositifs	210
4.2. Méthodologie et conditions de simulation	211
4.3. Résultats numériques	212
5. Conclusion	215
Références	217

Liste des figures	219
Liste des tableaux	221

## 1. Introduction

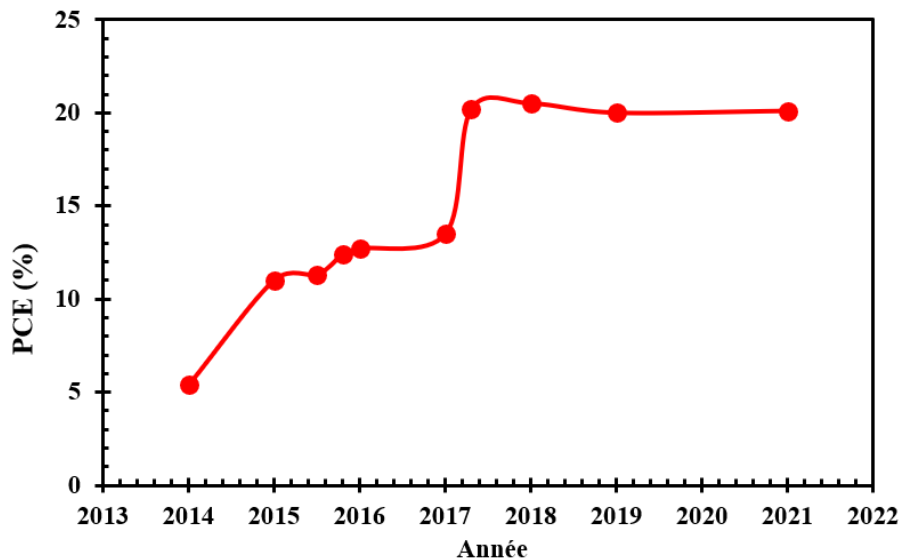
Comme mentionné dans le premier chapitre, les PSCs sont structurellement divisées en deux catégories : celles à structure planaire et celles à structure mésoporeuse [1]. Pour les PSCs à structure mésoporeuse, un scaffold conducteur ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) ou isolant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) est nécessaire (voir **Figure 1a**). Pour les PSCs planaires, il est relativement facile de les fabriquer en raison des caractéristiques uniques du traitement en solution des films de pérovskite. Les PSC planaires sont généralement constituées de pérovskite en couches situées au milieu et de couches de transport de charge qui sont prises en sandwich entre les électrodes (voir **Figure 1a-e**). Elles peuvent être mises en œuvre dans une architecture conventionnelle (n-i-p) ou inversée (p-i-n), selon la position des couches de transport de charge [2], [3]. Il existe également quelques rapports sur les PSCs sans couche de transport d'électrons (ETL) (voir **Figure 1d**) ou sans couche de transport de trous (HTL) (voir **Figure 1e**), ce qui pourrait faciliter une fabrication à grande échelle et à faible coût grâce à une simplification de l'architecture du dispositif. Néanmoins, le PCE le plus élevé de ces PSCs sans ETL ou HTL était de 20,1 % comme Kim *et al.* [4] l'ont rapporté en 2022, une valeur qu'il semble difficile de dépasser largement désormais.



**Figure 1** : Schémas de la structure commune des dispositifs de cellules solaires en pérovskite : a) structure mésoporeuse, b) structure planaire classique, c) structure planaire inversée, d) structure sans ETL, e) structure sans HTL.

En outre, pour les cellules solaires avec HTL, l'utilisation des quelques HTL organiques existantes est limitée en raison de leur processus de synthèse complexe. De plus, ils sont très coûteux et ne sont pas assez stables sous un éclairage à long terme [5]. Par ailleurs, les dispositifs sans HTL permettent de réduire considérablement le coût des matériaux et peuvent réduire la complexité du traitement car moins de couches sont utilisées.

En se basant sur nos résultats obtenus dans le chapitre 3 démontrant l'existence de nitrures de carbone amorphes semi-conducteurs de type n ou p, et sur ceux décrits dans le chapitre 4 concernant la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  forcément semi-conducteur de type p et très attractive pour l'élaboration de cellule photovoltaïque pour laquelle nous avons procédé à l'optimisation des paramètres de dépôt et des propriétés opto-électroniques, le développement d'une cellule solaire inversée sans HTL impliquant un matériau carboné est introduit ci-après pour plusieurs raisons citées dans le premier chapitre car elle semble être une solution raisonnable pour améliorer à terme la stabilité et le coût des C-PSCs (cellules solaire de pérovskite à base de Carbone). La première PSC inversée sans HTL a été introduite par Pang *et al.* avec une configuration de dispositif ITO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{Ag}$  et un PCE de 5,4 % [6]. Depuis cette date, les dispositifs sans HTL avec des structures inversées ont attiré une grande attention et de nombreux progrès ont été réalisés au cours des dernières années, comme le résume le **Figure 2** [4], [6]-[13].



**Figure 2 :** Evolution de l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires à pérovskite (PSC) sans HTL au cours des dernières années.

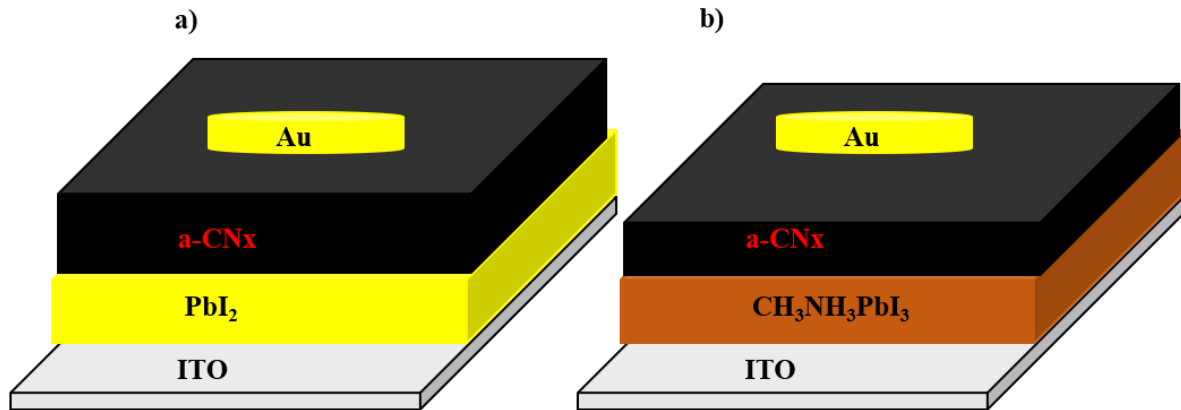
Dans les cellules solaires à pérovskite modernes, les pérovskites à halogénure hybrides (organique-inorganique) jouent un rôle essentiel. Cependant, comme nous l'avons cité dans le paragraphe précédent, les matériaux HTM sont coûteux, ce qui est défavorable à la commercialisation des cellules solaires à pérovskite. Pour surmonter ce problème, en réduisant le coût de fabrication et en améliorant la stabilité de la cellule solaire, de nombreux chercheurs ont proposé des cellules solaires à pérovskite à base de carbone sans HTL (C-PSC (carbone utilisé comme ETL)) [6], [8], [9].

Dans ce chapitre, nous rapportons pour la première fois la fabrication d'une hétérojonction efficace sans HTM basée sur l'association d'une couche de pérovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) et d'une couche d'a-CN<sub>x</sub> entre deux contacts (électrodes : ITO et Au évaporé thermiquement). Pour cela, différentes couches d'a-CN<sub>x</sub> ont été déposées sur des films de pérovskite sans HTM en utilisant la technique de pulvérisation cathodique réactive magnétron avec différents jeux de paramètres de dépôt (puissance de dépôt, temps de dépôt).

## 2. Partie expérimentale

La **Figure 3** montre les deux types de jonctions élaborées dans cette étude. Les films de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ont été synthétisés par électrodépôt de  $\text{PbO}_2$  suivi par conversion chimique par trempage dans deux solutions alcooliques, l'une d'acide iodhydrique (HI) pendant 2 minutes, et l'autre d'iodure de méthylammonium (MAI) pendant 180 minutes pour obtenir le  $\text{PbI}_2$  et la pérovskite respectivement (voir **chapitre 4**). Les détails des procédures de dépôt sont présentés dans le **chapitre 2**.

La couche de nitrure de carbone amorphe a été réalisée en utilisant la technique de pulvérisation cathodique réactive magnétron en courant continu (DC) (Voir **chapitre 2**). Pour chaque étape de dépôt d'a-CN<sub>x</sub>, la pression totale dans l'enceinte a été maintenue constante à 1 Pa en utilisant un mélange d'argon gazeux (99,99 % de pureté) et d'azote gazeux (99,99 % de pureté). Pour chaque valeur de la puissance de dépôt (50, 100 et 150 W), la pression partielle de  $\text{N}_2$  et le temps de dépôt ont été maintenus constants à 25 % et 20 minutes respectivement. Enfin, une couche d'or de 200 nm d'épaisseur a été évaporée thermiquement sur la couche d'a-CN afin de réaliser le contact arrière de la cellule solaire résultante.



**Figure 3** : Schémas des deux types de jonctions étudiées dans ce chapitre, à gauche une jonction classique p-n PbI<sub>2</sub>/a-CN<sub>x</sub>, à droite une jonction pérovskite/a-CN<sub>x</sub>.

### 3. Elaboration et caractérisation des jonctions

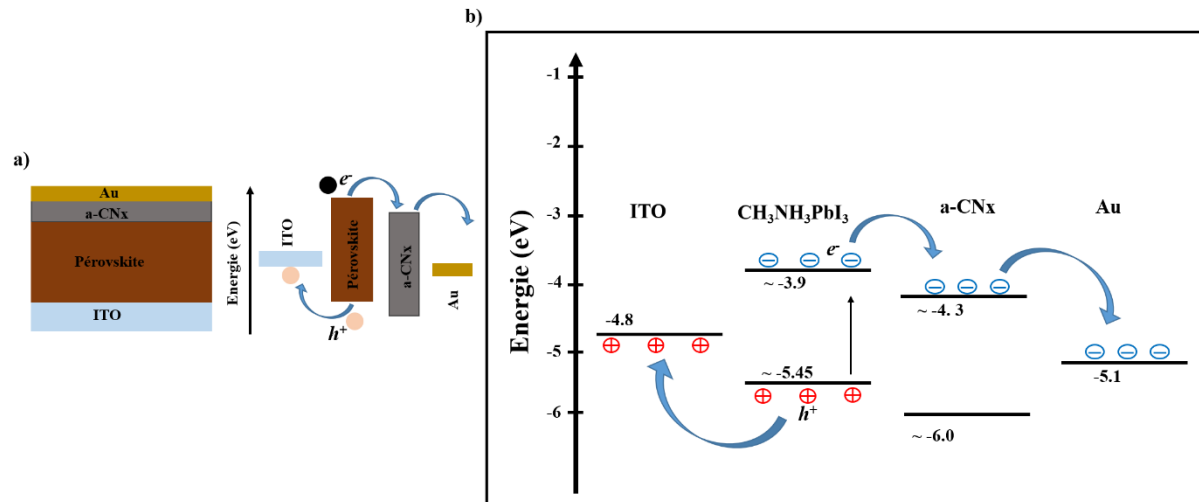
#### 3.1. Structure du dispositif

La **Figure 4a** montre la structure du dispositif des cellules solaires verre/ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au qui ont été étudiées dans ce travail. À ce stade, on peut suggérer que le mécanisme de fonctionnement de ces cellules solaires pourrait être similaire à celui d'une cellule solaire de type p-i-n inversé.

La **Figure 4b** montre le diagramme de bande d'énergie attendu de ces cellules ainsi que le transport correspondant possible des porteurs de charge photogénérés. Lorsqu'un photon incident est absorbé par la cellule, les électrons photogénérés se déplacent d'abord de la bande de conduction de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> vers la bande de conduction de plus faible énergie d'a-CN<sub>x</sub> (différence de barrière ~ 0,4 eV), puis vers le contact arrière en or (différence de barrière ~ 0,8 eV). Simultanément, les trous photogénérés passent de la bande de valence de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> au niveau d'énergie inférieur du contact avant de l'ITO (différence de barrière ~ 0,65 eV).

L'épaisseur et la concentration de dopage des couches absorbantes des PSCs sont des facteurs importants qui déterminent leur efficacité. En effet, l'optimisation de l'épaisseur de la couche absorbante permet de réduire la recombinaison des charges, d'améliorer la génération de porteurs de charge et donc d'améliorer l'efficacité de photoconversion (PCE) de la PSC. Si la couche absorbante est trop fine, seule une petite quantité de photons est absorbée, ce qui entraîne une diminution du photocourant. D'autre part, une couche absorbante très épaisse entraîne une

diminution du photocourant en raison des pertes par recombinaison des charges. Par conséquent, afin d'obtenir un PCE maximal dans notre cellule, il était essentiel d'optimiser l'épaisseur du film de pérovskite permettant une couverture complète du substrat ITO sous-jacent et possédant simultanément une surface lisse. Les détails expérimentaux sont tous présentés dans le **chapitre 2**.



**Figure 4** : Architecture de l'appareil et schéma énergétique. a) Vue schématique de la configuration de la cellule solaire pérovskite : substrat en verre, contact avant ITO, film pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, contact arrière a-CN<sub>x</sub> ETL et Au. b) Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> ETL/Au montrant la séparation et la collecte des porteurs photogénérés.

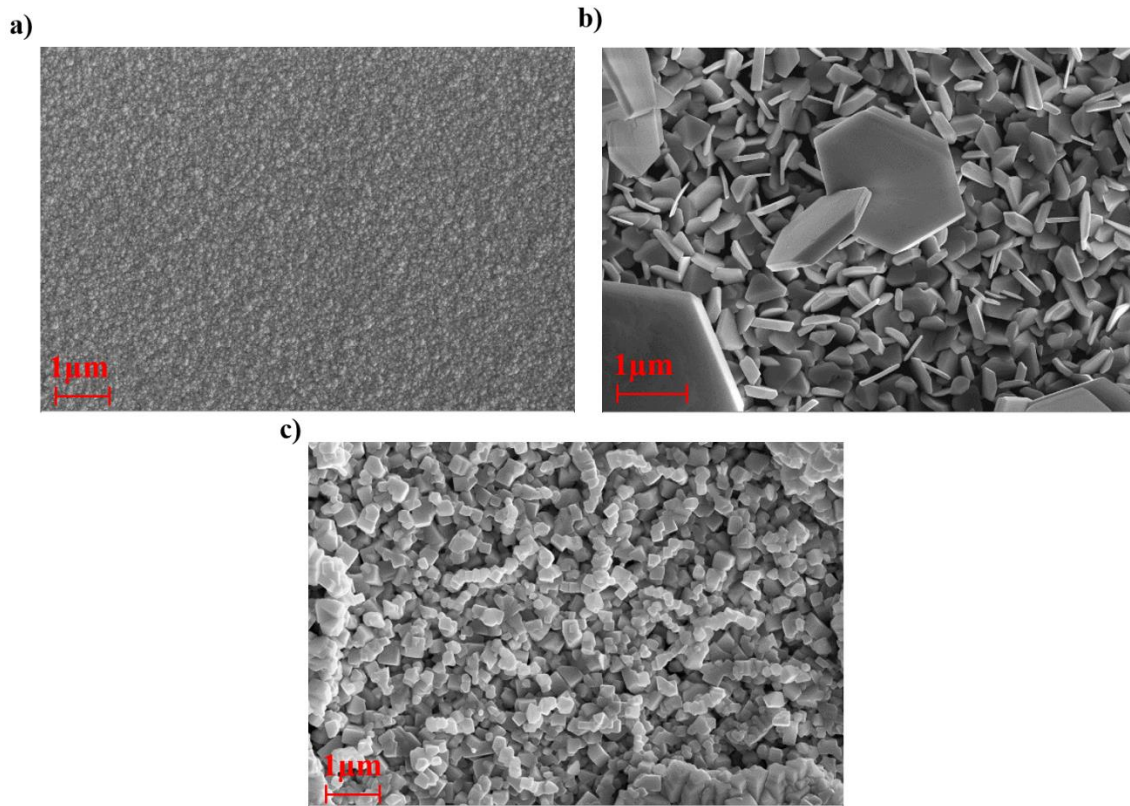
## 3.2. Elaboration et caractérisation des dispositifs photovoltaïques : Verre/ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> /a-CN<sub>x</sub>

### 3.2.1. Elaborations des dispositifs

Dans le chapitre 4, nous avons synthétisé et caractérisé des couches de pérovskite par la technique d'électrodépôt combinée avec une conversion chimique par trempage en deux étapes. Le **Figure 5** montre des images SEM des échantillons obtenus à différentes étapes de synthèse de la formation d'un film de pérovskite sur des substrats de verre/ITO (l'épaisseur de la couche d'ITO était d'environ 120 nm).

Après une première étape consistant en l'électrodépôt de PbO<sub>2</sub>, le substrat a été totalement recouvert d'une couche uniforme d'environ 160 nm d'épaisseur (voir **Figure 5a**). Ensuite, il y a eu une conversion chimique de la couche de PbO<sub>2</sub> en PbI<sub>2</sub> dans une solution HI/éthanol à la fin de la deuxième étape et la morphologie a été alors complètement modifiée (voir **Figure 5b**).



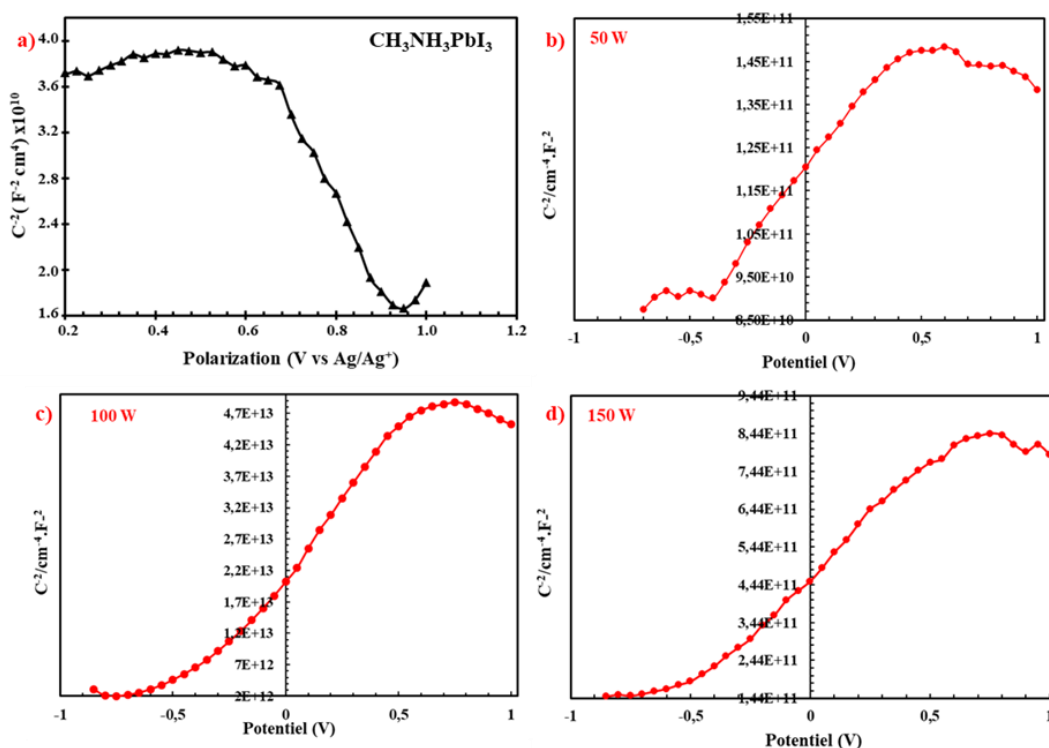


**Figure 5** : Caractérisation de la couche de pérovskite. a) Image MEB vue de dessus du film  $\text{PbO}_2$  électrodéposé sur ITO, b) Image MEB vue de dessus du film  $\text{PbI}_2$  obtenu après conversion de  $\text{PbO}_2$  dans une solution HI/éthanol, et enfin c) Image MEB vue de dessus de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  après conversion du film  $\text{PbI}_2$  dans une solution  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ /isopropanol.

La couche de  $\text{PbI}_2$  était composée d'une structure de plaque hexagonale ( $\text{PbI}_2$  en forme de plaque) orientée de manière aléatoire sur l'échantillon d'ITO et la plupart des plaques se tiennent verticalement sur le substrat, formant une couche de  $\text{PbI}_2$  pure d'environ 700 à 900 nm d'épaisseur. Enfin, le film mince de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  a été obtenu à partir de la conversion de la couche de  $\text{PbI}_2$  dans une solution  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ /isopropanol (voir échantillon  $\text{S}_2$  dans **chapitre 4**). Les images SEM de la couche de pérovskite ont montré des cristaux cubiques avec une large distribution de taille de 100 nm à 0,7  $\mu\text{m}$  (voir **Figure 5c**). L'épaisseur totale de la couche de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  était d'environ 0,8  $\mu\text{m}$ , ce qui pouvait être simplement contrôlé en ajustant la durée d'électrodépôt de la couche initiale de  $\text{PbO}_2$ . Visuellement, la face exposée à la solution  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  est apparue noire ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), tandis que la face arrière est apparue gris clair.

Après l'obtention de la couche de pérovskite, trois dispositifs ont été élaborés avec trois couches d'a-CN<sub>x</sub> d'épaisseur différente (voir les échantillons  $\text{Z}_1$ ,  $\text{Z}_2$  et  $\text{Z}_3$ ). La figure montre un rappel des résultats obtenus dans le **chapitre 3** concernant les propriétés intéressantes des films

d'a-CN<sub>x</sub> déposés à 1 Pa. Il est important d'expliquer notre choix sur ces échantillons d'a-CN<sub>x</sub> précisément. D'après les résultats de Mott-Schottky obtenus dans le **chapitre 3**, les films déposés à 0,4 Pa sont tous de types p, et la pérovskite synthétisée dans le **chapitre 4** est aussi de type p. Il n'est donc pas possible de faire une jonction p-i-n avec ces candidats. L'électrodépôt de PbO<sub>2</sub> nécessite une couche hautement conductrice, et un substrat qui ne se décolle pas dans une solution aqueuse et ce n'était pas le cas d'a-CN<sub>x</sub>. Pour cette raison nous avons décidé de faire une jonction sans HTL, entre la pérovskite de type p électrodéposée sur ITO et une couche d'a-CN<sub>x</sub> de type n obtenue par pulvérisation à 1 Pa.



**Figure 6** : a) Courbes de Mott-Schottky de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> dans 0,1 M d'électrolyte TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 2 kHz. b-d) Diagramme de Mott-Schottky pour CN<sub>x</sub> sur un substrat ITO dans du KCl aqueux 0,1 M à une fréquence fixe de 4,3 kHz, CN<sub>x</sub> a été préparé à 50, 100 et 150 W respectivement.

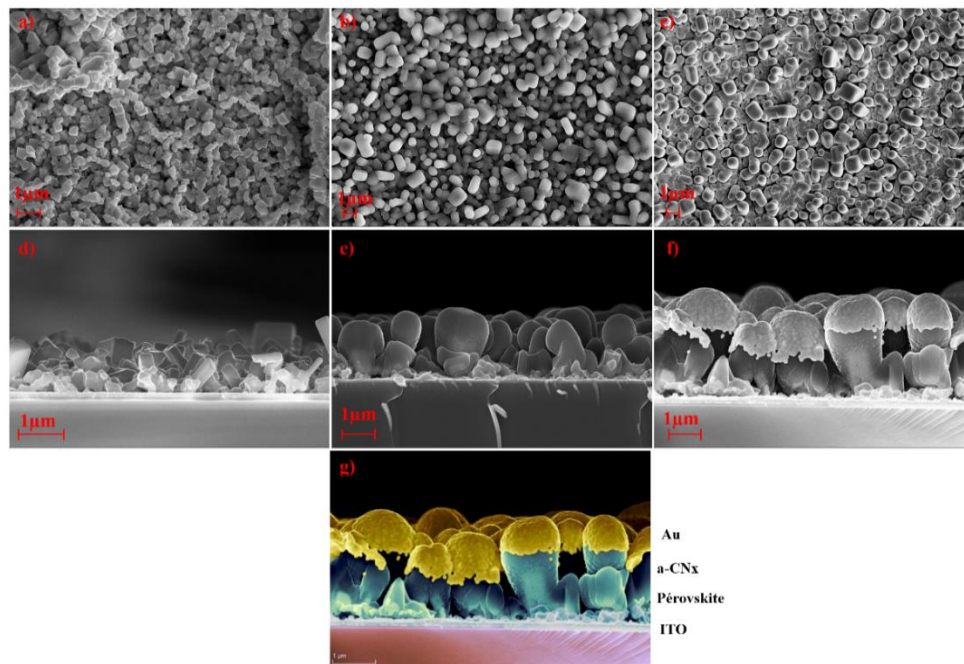
Un rappel sur le tracé MS de couche de pérovskite illustrée à la **Figure 6a**. Il présente un comportement linéaire avec une pente négative sur une large plage de potentiel. Le signe négatif de la pente de ce tracé MS est clairement cohérent avec un semi-conducteur de type p avec une valeur de concentration en porteurs de 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>.

Par contre, les **Figure 6b-d** montrent les résultats sur les échantillons d'a-CN<sub>x</sub> intéressant obtenus dans le chapitre 3. Ils ont tous conduit à des graphes MS avec un régime linéaire évident

avec une pente positive. Ce comportement est cohérent avec une jonction semi-conducteur/électrolyte idéale, et le signe positif de la pente des courbes indique clairement que le film a-CN<sub>x</sub> déposé est un semi-conducteur de type n.

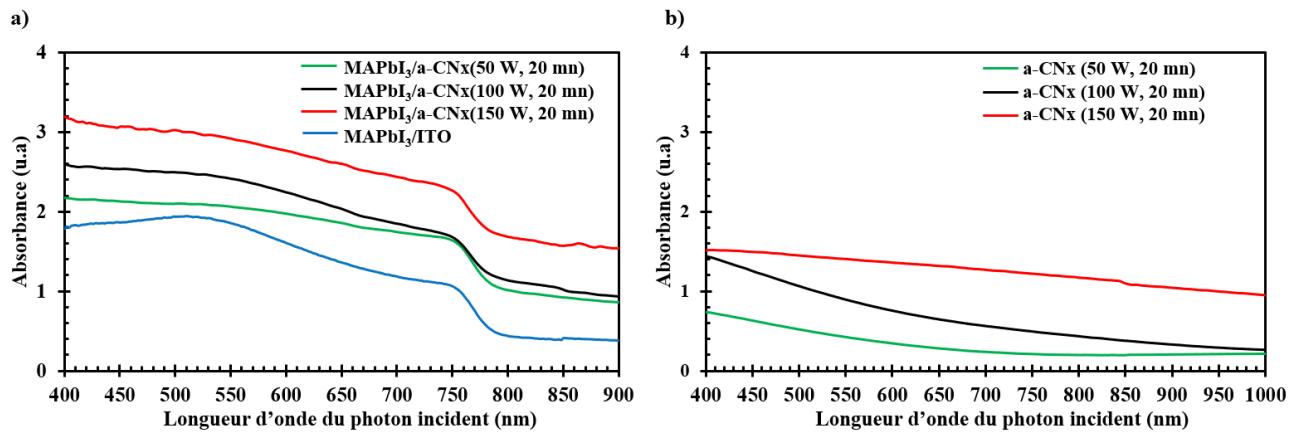
### 3.2.2. Caractérisations des dispositifs photovoltaïques

La **Figure 7** montre des images SEM de la surface et des sections transversales des différentes étapes suivies pour fabriquer le dispositif PSC. En partant de la couche de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> déposée sur l'ITO dans une étape initiale (**Figure 7a**), une couche d'a-CN<sub>x</sub> a été pulvérisée sur la couche de pérovskite. L'épaisseur de la couche d'a-CN<sub>x</sub> a varié entre 120 nm et 640 nm selon les conditions de dépôt, et la morphologie du film de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> est passée de cubique à cubique enrobé comme le montrent les bords arrondis et l'aspect granuleux des faces des cubes observés sur la **Figure 7b**. Enfin, après le dépôt thermique d'une couche d'or de 200 nm d'épaisseur, le dispositif PSC résultant a adopté la morphologie du film d'a-CN<sub>x</sub> avec une couverture de type neige d'au sur le dessus du dépôt d'a-CN<sub>x</sub> (voir **Figure 7c**), atteignant une épaisseur globale dans la gamme 1500-1900 nm.



**Figure 7** : Images MEB de films et de morphologies des hétérojonctions. a) Images MEB vue de dessus des films CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sur ITO (b) avec des films a-CN<sub>x</sub> (100 W, 40 mn) (c) vue de dessus de la cellule fabriquée avec contact Au. d, e et f) coupe transversale à différentes étapes de la fabrication, g) image de coupe transversale colorisée du dispositif élaboré.

La **Figure 8a** montre les spectres d'absorption UV-Vis de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et du film bicouche  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  sur ITO. Le film de pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  a présenté une forte absorption de la lumière UV-Vis jusqu'à  $\sim 790$  nm, avec un épaulement à  $\sim 540$  nm (voir la ligne bleue sur la **Figure 8a**), ce qui est cohérent avec ce qui est rapporté dans la littérature [14]-[16]. En déposant des films d'a-CN<sub>x</sub> sur des couches de pérovskite, l'absorbance de la lumière a été augmentée sur toute la gamme de la lumière visible. Il est remarquable de mentionner ici que cette amélioration était plus prononcée dans le cas où les films d'a-CN<sub>x</sub> étaient déposés à des puissances de dépôt plus élevées. Ce comportement a également été observé pour les films d'a-CN<sub>x</sub> déposés sur des substrats ITO (voir **Figure 8b**).



**Figure 8** : Spectres d'absorption (a) des films de pérovskite et des dispositifs finaux, b) des couches d'a-CN<sub>x</sub> déposées sur ITO à différentes puissances de dépôt

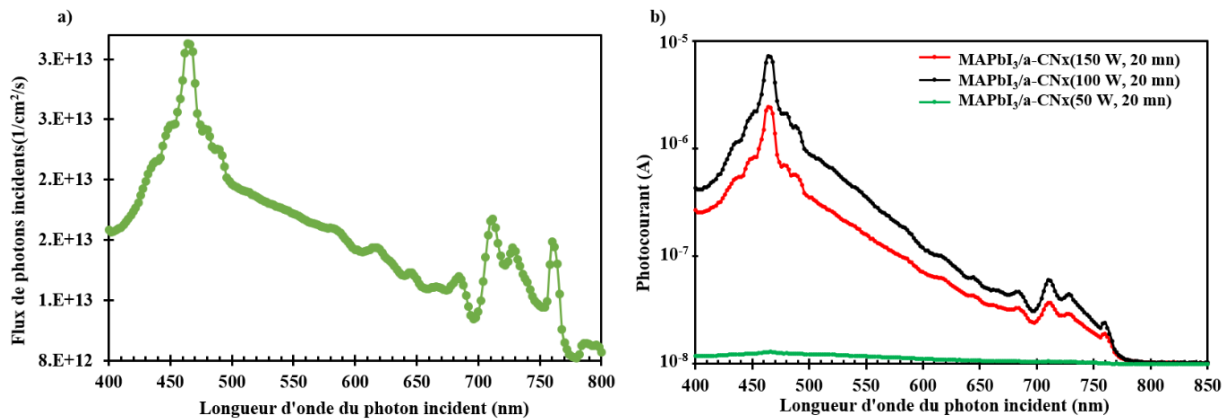
### 3.2.3. Efficacité quantique externe : EQE

Pour caractériser la réponse spectrale des dispositifs fabriqués et leur efficacité quantique, une mesure de spectroscopie de photocourant modulé (MPC) de haute précision est effectuée avec une source de lumière modulée en intensité et un système de verrouillage.

L'efficacité quantique externe photovoltaïque  $EQE_{PV}$  à une certaine longueur d'onde est définie comme la fraction de photons qui contribuent au courant électrique dans une cellule solaire maintenue en court-circuit.

$$EQE_{PV} = \frac{I_{ph}/S/q}{\phi}$$

Le photocourant des PSC préparés a été mesuré en fonction de l'énergie des photons incidents (voir **Figure 9b**) à partir le flux de photons incidents (voir **Figure 9a**) permettant : (i) la détermination de la bande interdite (gap) et du coefficient d'absorption du dispositif ; (ii) la mesure de l'efficacité quantique (IPCE (EQE), une mesure du rapport des électrons extraits aux photons incidents), un paramètre clé pour l'application photovoltaïque.



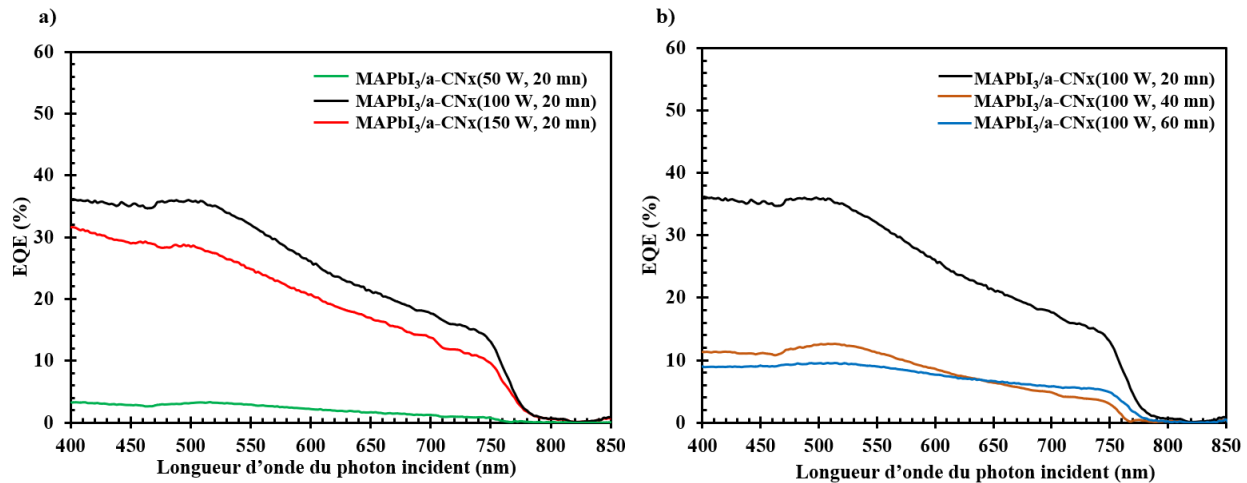
**Figure 9** : a) flux de photon incident en fonction de la longueur d'onde, b) photocourant des trois dispositifs en fonction de la longueur d'onde.

La **Figure 10a** montre les spectres d'efficacité quantiques externes des dispositifs MAPbI<sub>3</sub> / a-CNx élaborés à différentes puissances de dépôt de a-CNx pendant un temps de dépôt constant ( Voir **Figure 10a**) et pour une puissance de dépôt constante pendant différents temps de dépôt (voir **Figure 10b**) comme une fonction de la longueur d'onde du photon incident dans la gamme 400-850 nm à température ambiante. Deux régions différentes ont été observées sur les spectres pour tous les échantillons. Le premier était situé à  $\lambda > 780$  nm et le second à  $\lambda < 780$  nm.

Suite à la mesure MPC, l'EQE mesurée de nos PSC a montré une efficacité de photo-conversion relativement élevée avec une réponse spectrale dans la gamme de lumière visible de 400 à 800 nm montrant une valeur maximale de 36 % à environ 500 nm. Les valeurs EQE ont ensuite diminué progressivement jusqu'à  $\sim 780$  nm correspondant à la bande interdite des pérovskites, où la bande interdite estimée de la couche absorbante (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) s'est avérée être d'environ 1,58 eV (cohérent avec les résultats du **chapitre 4**). Les photons incidents ayant une longueur d'onde supérieure à 780 nm ne sont pas absorbés car leur énergie est inférieure à la bande interdite et donc aucun électron n'est excité, ce qui explique pourquoi les valeurs IPCE sont tombées brutalement à zéro. Pour un temps de dépôt de 20 minutes, les valeurs EQE obtenues à



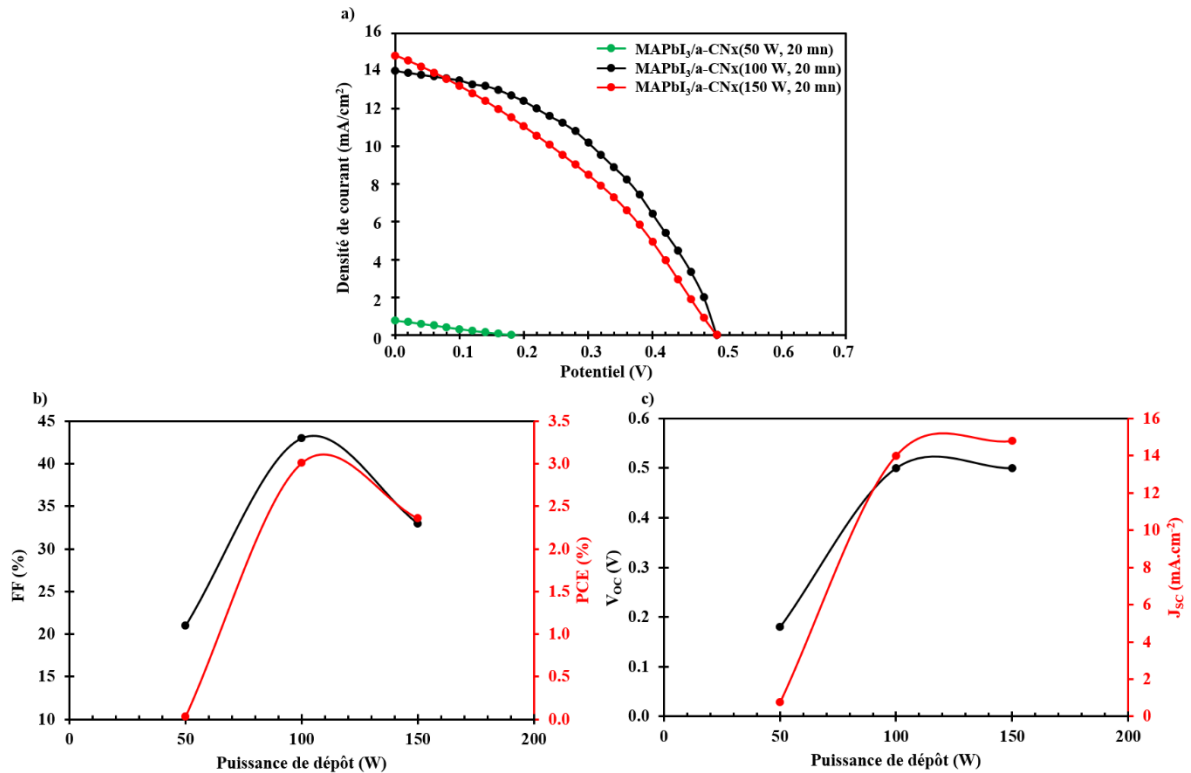
une longueur d'onde de 500 nm étaient très faibles pour les dispositifs ayant des couches a-CN<sub>x</sub> déposées à une faible puissance de dépôt de 50 W (voir courbe verte sur la **Figure 10a**), alors qu'elle augmentait significativement pour atteindre 30 et 36 % à des puissances de dépôt supérieures de 150 et 100 W respectivement (voir courbes rouge et noire). Afin d'examiner l'influence de l'épaisseur de la couche a-CN<sub>x</sub> déposée, le temps de dépôt a été augmenté à 40 et 60 minutes (voir la **Figure 10b**). Étonnamment, les valeurs EQE pour les films ayant des couches a-CN<sub>x</sub> plus épaisses (déposées pendant des durées plus longues) ont diminué de manière significative de 36 % à de faibles valeurs de longueur d'onde jusqu'à environ 10 %, ce qui suggère que le temps de dépôt optimal pour la couche a-CN<sub>x</sub> est plutôt faible et peut-être plus près de 20 minutes. A partir de ce comportement, la puissance de pulvérisation optimale et le temps de dépôt sont respectivement de 100 W et 20 minutes.



**Figure 10 :** EQE de cellules photovoltaïques MAPbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> impliquant des couches minces a-CN<sub>x</sub> déposées à : a) différentes valeurs de puissance variante entre 50 et 150 W pendant un temps de dépôt constant (20 mn), b) une puissance constante (100 W) pendant différents temps de dépôt variant entre 20 et 40 mn.

### 3.2.4. J-V caractéristiques des dispositifs CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>

La **Figure 11** montre les courbes densités de courant-tension (J-V) des dispositifs MAPbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> élaborés à différentes puissances de dépôt d'a-CN<sub>x</sub> sous illumination AM 1.5. Les mesures de densité de courant ont été réalisées après 48 heures de fabrication des dispositifs. Toutes les courbes ont montré un effet croisé (cross-over effect) et une augmentation du courant à mesure que la tension augmente, indiquant que le courant dépend de la tension et du mécanisme de transport des porteurs. Là encore, des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à une puissance de 100 W ont donné une caractéristique J-V avec un comportement classique d'une cellule photovoltaïque.



**Figure 11 :** a) Caractéristiques J–V des cellules solaires à pérovskite à base d'a-CN<sub>x</sub> sans HTL CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> sous un éclairage solaire AM 1.5. b) FF et PCE en fonction de la puissance de dépôt. c) VOC et JSC en fonction de la puissance de dépôt.

Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires fabriquées pour différentes puissances de dépôt de films a-CN<sub>x</sub> pulvérisés sont résumés dans le **Tableau 1**. Sous illumination, dans la **Figure 11** et le **Tableau 1**, la première cellule (avec a-CN<sub>x</sub> déposé à 50 W) a atteint un faible PCE de 0,03 % avec un V<sub>OC</sub> de 0,18 V, un J<sub>SC</sub> de 0,77 mA cm<sup>-2</sup> et un FF de 21 % sous le balayage de tension inverse avec une vitesse de balayage de 0,1 V.s<sup>-1</sup> (voir ligne verte sur la **Figure 11a** et paramètres calculés dans le **Tableau 1**). Cependant, avec l'augmentation de la puissance de dépôt de l'a-CN<sub>x</sub> déposé à 100 W (voir la ligne noire sur la **Figure 11a** et les paramètres calculés dans le **Tableau 1**) un PCE maximum de 3,01 %, une tension en circuit ouvert (V<sub>OC</sub>) de 0,5 V, et une densité de courant de court-circuit (J<sub>SC</sub>) de 14 mA.cm<sup>-2</sup> est apparue. Enfin, avec l'augmentation de la puissance de dépôt à 150 W, les résultats ont montré une diminution de leurs propriétés photovoltaïques avec un PCE de 2,36%, un V<sub>OC</sub> de 0,5 V, un J<sub>SC</sub> de 14,8 mA cm<sup>-2</sup> et un FF de 33 % (voir la ligne rouge dans la **Figure 11a** et les paramètres calculés dans le **Tableau 1**). Il est bien connu que les premières cellules solaires à pérovskite sans HTL avec C<sub>60</sub> comme ETL ont montré

un PCE de 5,4%, et dans nos résultats, c'est la première fois que l'on élabore des PCS sans HTL avec des matériaux amorphes, plus spécifiquement avec a-CN<sub>x</sub>.

**Tableau 1** : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires fabriquées.

Puissance de dépôt d'ETL / a-CN <sub>x</sub> (W)	FF (%)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	η (%)
<b>50</b>	21	0.18	0.77	0.032
<b>100</b>	43	0.5	14	3.01
<b>150</b>	33	0.5	14.8	2.36

Ici, le film CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> sert d'absorbeur, de donneur d'électrons, de conducteur de trou et de couche de blocage d'électrons, tandis que la couche a-CN<sub>x</sub> sert de couche d'accepteur d'électrons, de conducteur d'électrons et de blocage de trous. Étant donné que CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> est un bon conducteur de trous, les couches conductrices de trous supplémentaires généralement utilisées dans les cellules solaires à base de pérovskite peuvent être éliminées tout en conservant des PCE élevés. [8], [17]

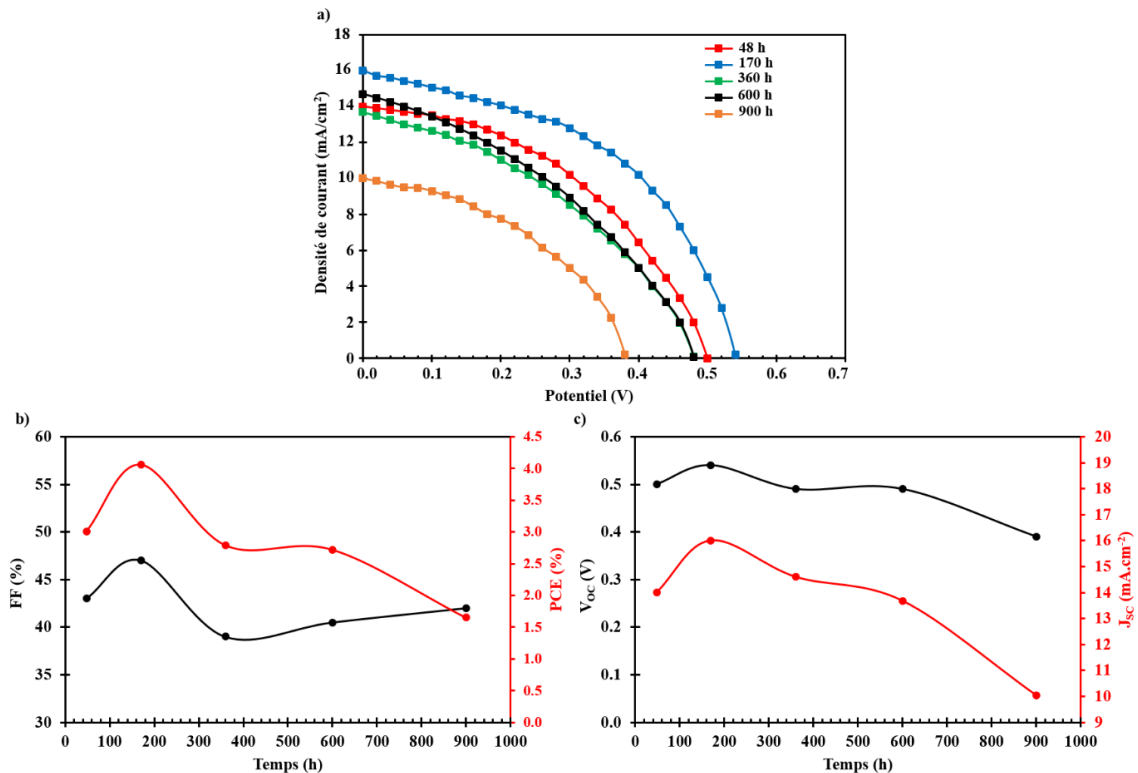
### 3.2.5. Études de stabilité

Actuellement, la faible stabilité des matériaux pérovskites et des cellules solaires à pérovskite est un frein à leur commercialisation à grande échelle. Plusieurs travaux ont démontré que les principaux problèmes à l'origine de ce problème sont l'instabilité de toutes les couches impliquées, en particulier la couche de pérovskite qui subit une décomposition rapide en PbI<sub>2</sub> avec une perte de coefficient d'absorption et un déplacement du bord d'absorption à 2,3 eV (énergie gap de PbI<sub>2</sub>) lorsque il est en contact avec l'humidité [18], [19]. En outre, la lumière UV dégrade fortement les performances du dispositif pérovskite. Leijtens *et al.* ont mesuré la courbe de décroissance de l'efficacité sur 5 h sous un éclairage AM 1.5 de 1 soleil pour des cellules solaires à pérovskite contenant du TiO<sub>2</sub> sous forme d'ETL avec et sans encapsulation et un filtre UV. Les auteurs ont constaté que le dispositif encapsulé se dégrade plus rapidement que le dispositif non encapsulé et que le PCE du dispositif encapsulé se dégrade lorsqu'il est exposé à la lumière UV. Ils attribuent à cette détérioration l'injection d'électrons dans le TiO<sub>2</sub> qui se retrouvent piégés dans des sites profonds inoccupés [20]. L'exposition à des températures élevées provoque également une dégradation de la couche de pérovskite. La chaleur est un facteur crucial, car la couche de pérovskite nécessite une étape de recuit et, finalement, les modules solaires seront soumis à une



température élevée pendant le fonctionnement. Philippe *et al.* ont étudié l'influence des températures élevées sur les films  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  [21]. Les auteurs ont chauffé des films  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  à  $200^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes et mesuré les rapports I/Pb et N/Pb par spectroscopie photoélectronique à rayons X durs (PES). Les résultats ont montré une réduction des rapports I/Pb et N/Pb à un minimum, 2 et 0, respectivement, indiquant la conversion de la pérovskite en  $\text{PbI}_2$ .

Pour comprendre les mécanismes de dégradation de la pérovskite et des cellules solaires à base de pérovskite, davantage d'efforts doivent être engagés. Dans ce travail, nous sommes concentrés sur les caractéristiques J-V pour avoir une idée de la stabilité de nos cellules solaires  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  sans HTL (voir **Figure 12a**). Les graphiques sont tracés pour le dispositif sous un éclairage solaire avec a-CN<sub>x</sub> déposé à 100 W pour différentes durées de vie de 48, 170, 360, 600 et 900 h et les paramètres photovoltaïques correspondants sont résumés dans le **Tableau 2** et les **Figure 12b** et **c**.



**Figure 12 :** a) Caractéristiques J–V des cellules solaires à pérovskite à base d’a-CN<sub>x</sub> sans HTL libre  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$ , b-c) propriétés photovoltaïques du dispositif sous AM 1,5 à différents temps de mesure (a-CN<sub>x</sub> déposé à 100 W).

On peut remarquer que les paramètres photovoltaïques ont augmenté de 43% jusqu'à 47 % après un temps de mesure qui augmente de 48 à 170 h, puis il diminue progressivement à 39% après 360 h et finalement il augmente à 42% après 900 h de mesure. Par contre le  $V_{oc}$  augmente à 0,54 V après 170 h de mesure et diminue jusqu'à un minimum de 0,39 V après 900 h de mesure. Similairement pour la densité de courant, elle augmente à 16 mA/cm<sup>2</sup> après 170 h de mesure et diminue lentement jusqu'à 10,05 mA/cm<sup>2</sup> à 900 h.

En ce qui concerne l'PCE, elle augmente de 3,01% à 4,06 % après un temps de mesure qui varie de 48 h à 170h respectivement, puis commence à se dégrader continuellement. Après 900 h, le PCE s'est détérioré d'environ 4 % pour atteindre 1,65 %. Cette diminution de la PCE pourrait être due à la dégradation de la pérovskite et/ou de l'ETL a-CN<sub>x</sub> qui est instable lorsqu'elle est exposée à l'humidité (voir **chapitre 3**). La valeur initiale du PCE est presque encore observée après 600 h. Ces variations révèlent une phase de maturation suivie d'une phase de dégradation de la cellule, conformément à ce qui est fréquemment rapporté dans la littérature.

**Tableau 2** : Paramètres photovoltaïques des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CN<sub>x</sub> de 20 mn et une puissance de pulvérisation de 100 W.

Temps (h)	FF (%)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	η (%)
48	43	0.5	14	3.01
170	47	0.54	16	4.06
360	39	0.49	14.6	2.79
600	40.5	0.49	13.68	2.72
900	42	0.39	10.05	1.65

Ce qui concerne l'PCE, elle augmente de 3,01% à 4,06 % après un temps de mesure varie de 48h à 170h respectivement, puis a commencé à se dégrader continuellement. Après 900 h, le PCE s'est détérioré d'environ 4 % pour atteindre 1,65 %. Cette diminution de la PCE pourrait être due à la dégradation de la pérovskite et/ou de l'ETL a-CN<sub>x</sub> qui est connue instable lorsqu'elle est exposée à l'humidité (voir **chapitre 3**). La valeur initiale du PCE est presque encore observée après 600 h. Ces variations révèlent une phase de maturation suivie d'une phase de dégradation de la cellule, conformément à ce qui est fréquemment rapporté dans la littérature.

### 3.2.6. Discussion sur les résultats expérimentales

Des films minces d'a-CN<sub>x</sub> amorphes ont été associés à la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> pour fabriquer des cellules solaires pérovskites sans HTL, où les films a-CN<sub>x</sub> ont été synthétisés par une technique de pulvérisation à différentes puissances de pulvérisation et leurs propriétés physiques ont été déterminées dans le **chapitre 3**. Il a été constaté que l'épaisseur du film augmentait avec la puissance cible, tandis que la bande interdite des films diminuait. Une telle diminution peut être corrélée avec la nature des liaisons chimiques créées entre le carbone et l'azote dans les films à des puissances de dépôt élevées. En effet, une augmentation de la puissance de dépôt à pression constante d'azote gazeux dans le plasma a conduit à une augmentation du nombre de groupements sp<sup>2</sup> et/ou à l'arrangement des sites sp<sup>2</sup> de manière plus aromatique, ce qui a été validé par une augmentation du rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>. En général, les films d'a-CN<sub>x</sub> avec cette grande quantité d'azote ont principalement des motifs de liaison indiqués par des configurations de liaison d'azote pyridinique, pyrrolique ou quaternaire dans différentes proportions. L'effet de dopage de type n de l'azote est généralement attribué dans la littérature au don de l'électron π supplémentaire de l'azote quaternaire à l'état π\* du carbone, alors que les configurations pyridinique et pyrrolique sont considérées comme non dopantes [22]. En fait, la réduction de la bande interdite dans les films d'a-CN<sub>x</sub> est généralement attribuée à l'augmentation de la teneur en sp<sup>2</sup> et de la taille des structures cycliques aromatiques sp<sup>2</sup> des films, causée par la contribution croissante de la transition π – π\* au bord à haute énergie de la bande de valence et le bord à basse énergie de la bande de conduction [23]. Dans notre cas étudié, des puissances de dépôt plus élevées auraient pu permettre la formation de configurations de liaisons quaternaires qui pourraient casser le réseau graphitique étendu et rendre les films d'a-CN<sub>x</sub> semi-conducteurs de type n avec une concentration de porteurs entre 10<sup>17</sup> et 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> comme révélé par leur tracé de Mott-Schottky. La valeur moyenne de la bande interdite était de 1,7 eV et le travail de sortie de l'a-CN<sub>x</sub> trouvé dans la littérature est proche de 5,1 eV indépendamment de la teneur en azote ou en carbone sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> [24].

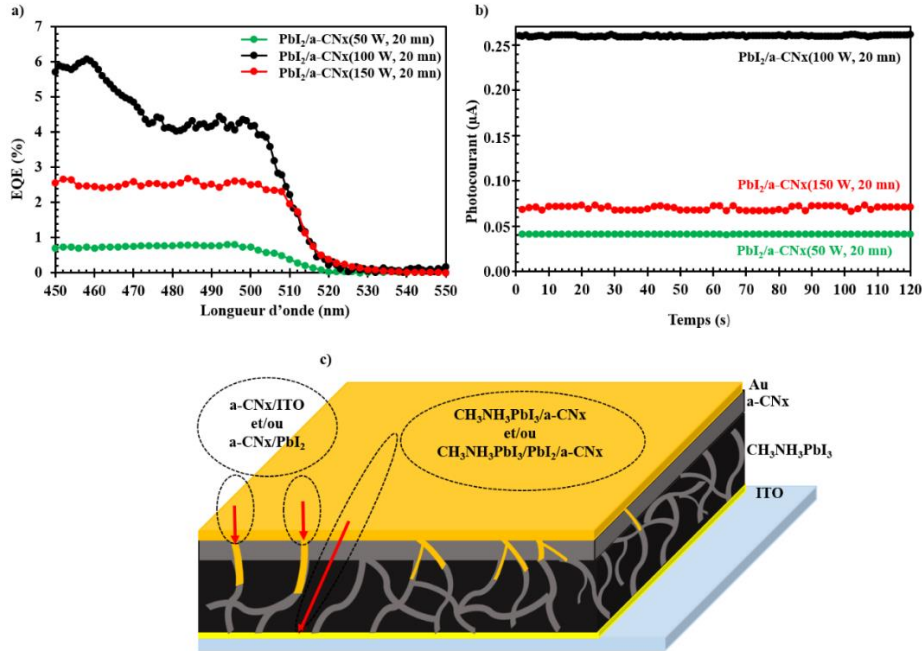
Les plus faibles niveaux d'orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de la pérovskite ont été rapportés dans la littérature comme étant de 3,9 eV [25]. Par conséquent, le bord de la bande de conduction d'a-CN<sub>x</sub> est inférieur de 0,1 eV en énergie au niveau de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> LUMO. Une telle différence d'énergie garantit que les excitons d'a-CN<sub>x</sub> peuvent être dissociés à l'interface

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$ , ce qui devrait faire de a-CN<sub>x</sub> un matériau de transport d'électrons (ou ETL) efficace pour les PSC.

L'ETL a-CN<sub>x</sub> pulvérisé sur la couche absorbante de pérovskite se diffuse facilement dans les pores (pinholes) de la pérovskite (**Figure 7**), Par conséquent, les PSC ont adopté une morphologie légèrement différente de celle des couches de pérovskite pures. L'épaisseur de l'ETL a-CN<sub>x</sub> déposé a changé entre 120 nm et 340 nm en fonction de la puissance de dépôt appliquée. Il n'était donc pas réellement possible de couvrir tous les cubes de cristaux de pérovskite (0,8 μm) mais au moins les trous d'épingle présentés ont été couverts pour éliminer tout court-circuit éventuel pouvant survenir après le dépôt de la couche d'or. De plus, lorsque le carbone était combiné avec Au comme électrode, l'alignement du travail de sortie entre eux facilite le transport des électrons en raison du contact ohmique créé sur le dessus de la cellule.

De plus, l'absorption de la lumière des PSC fabriquées a été améliorée sur l'ensemble du spectre de la lumière visible par rapport aux couches de pérovskite pures. Dans le spectre d'absorption du film bicouche, a-CN<sub>x</sub> contribue de manière significative à l'absorption améliorée à 400-800 nm. Par conséquent, le spectre d'absorption des dispositifs solaires  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  préparés a démontré une bonne accumulation de l'absorption respective des couches de pérovskite et des ETL a-CN<sub>x</sub>. Cette large capacité d'absorption des dispositifs suggère la récolte efficace de photons, ce qui peut éventuellement conduire à un PCE élevé. D'autre part, le spectre EQE des appareils PSC couvre la gamme UV-Vis comme illustré sur la **Figure 8** pour tous les dispositifs avec un EQE expérimental record de 36% pour la puissance de pulvérisation d'a-CN<sub>x</sub> de 100 W. Cependant, le dispositif ayant un film ETL a-CN<sub>x</sub> déposé à 50 W a montré l'EQE le plus bas autour de 3%.

Outre l'EQE élevé des appareils PSC fabriqués, un point important à expliquer ici est le fonctionnement de nos PSC sans HTL. Comme le temps d'immersion utilisé pour fabriquer la couche de pérovskite a été fixé à 3 heures, le  $\text{PbI}_2$  restant a été détecté dans la structure, comme suggéré par les DRX et EDS (voir l'échantillon S<sub>2</sub> dans **chapitre 4**). En fait, il a été précédemment démontré que la fraction de  $\text{PbI}_2$  résiduelle dans le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  peut réduire efficacement la recombinaison des porteurs servant de HTL dans notre cas, favorisant ainsi l'efficacité de nos cellules solaires [6], [26], [27].



**Figure 13 :** a-b) Courbes EQE et photocourant, respectivement, des dispositifs solaires PbI<sub>2</sub>/a-CNx fabriqués pour un temps de dépôt a-CNx de 20 min et une puissance de pulvérisation de 50, 100 et 150 W. c) Architecture du dispositif avec suggestion de toutes les jonctions possibles dans les PSC.

La densité de courant et les Voc obtenus à partir des mesures J-V étaient légèrement faibles pour tous les dispositifs. Cette faible valeur peut s'expliquer par l'une des suggestions suivantes : (i) la forte recombinaison des porteurs aux interfaces de la cellule due à l'hybridation des ETL a-CNx qui contrôle les propriétés optoélectroniques du dispositif et devrait être étudiée plus en profondeur, (ii) La possibilité de création de nano-jonctions indésirables (**Figure 13c**), comme une nano-jonction de type Schottky entre a-CNx et ITO, ou Au et PbI<sub>2</sub> résiduel ou une jonction p-n entre a-CNx et PbI<sub>2</sub>. Selon notre étude précédente, la première nano-jonction entre a-CNx et ITO peut fournir un mécanisme de photoconduction mais pas un effet photovoltaïque [24]. D'autre part, les nano-jonctions entre Au (ou a-CNx) et le PbI<sub>2</sub> résiduel pourraient en fait se produire. Afin de caractériser cette jonction Schottky indésirable, a-CNx déposé à différentes puissances de dépôt a été déposé directement sur PbI<sub>2</sub>, et l'EQE calculé s'est avéré augmenter avec la puissance de dépôt des films a-CNx pour atteindre un maximum de 10% à 150 W (**Figure 13a**). Cet EQE était le résultat de la faible génération de photocourant de l'ordre du nano et du microampère (**Figure 13b**). Cela fournit une preuve de la possibilité de la contribution de la nano-jonction entre a-CNx et PbI<sub>2</sub> au PCE total de nos PSC fabriqués.

De plus, Cao *et al.* [27] ont étudié l'influence du temps d'immersion des films de  $\text{PbI}_2$  dans une solution de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  sur le PCE. Il a été découvert qu'à des temps d'immersion inférieurs à 15 minutes, le PCE augmentait de 0,4 % à 5 s jusqu'à 9,7 % à 15 min, puis diminuait à 5,5 % après 2 h d'immersion. Cela signifie que la quantité résiduelle de  $\text{PbI}_2$  dans la couche de pérovskite joue un rôle important dans le PCE. De plus, la morphologie des films de pérovskite passe également de films lisses pour une courte durée d'immersion à de gros cristaux pour ceux immergés plus longtemps, et c'est le cas dans notre étude (voir résultats dans **chapitre 4**). La formation de cristaux de pérovskite plus gros est probablement le résultat du processus de maturation thermodynamique d'Ostwald, c'est-à-dire que des cristaux de pérovskite plus petits se dissolvent et se redéposent sous forme de cristaux de pérovskite plus gros. Un tel changement de morphologie en adoptant des cristaux de plus grande taille peut également contribuer à des valeurs de PCE plus faibles, en plus des différentes configurations de liaison et des propriétés optoélectroniques de nos a-CN<sub>x</sub> (ETL).

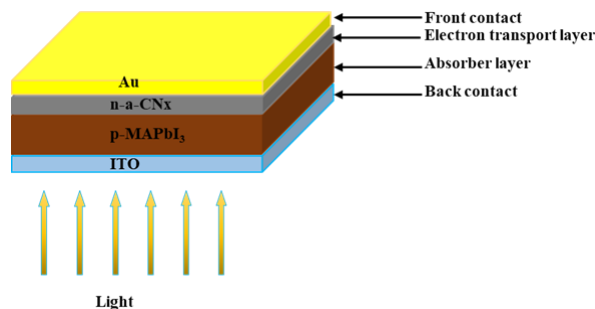
Une autre suggestion peut apparaître dans notre cas concernant la faible valeur de PCE. Ces valeurs sont inférieures en raison de la faible différence entre les concentrations de l'accepteur et du donneur dans la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) et l'ETL a-CN<sub>x</sub> ( $10^{17}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), respectivement. En effet, plus les concentrations d'accepteur et de donneur de la pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et ETL a-CN<sub>x</sub> sont élevées (fortement dopées) et la différence entre ces concentrations est faible, plus la largeur de la zone de déplétion (ZCE) de la jonction  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  est plus faible et le nombre de porteurs de charge susceptibles d'être photogénérés est réduit. C'est pourquoi les performances photovoltaïques des cellules solaires à pérovskite sans HTL étudiées ici sont faibles. Bien que la séparation des photons-porteurs puisse être favorisée en augmentant la concentration de dopage, une trop grande concentration de dopage réduit la mobilité des porteurs et augmente la recombinaison des porteurs, ce qui diminuera la PCE [28]. De plus, la nature de l'a-CN<sub>x</sub> est trop complexe en termes de structure et de propriétés optoélectroniques avec une grande quantité de défauts en surface et en volume. Ce faisant, elle nécessite que l'on réfléchissent attentivement à l'optimisation de ces matériaux, d'autant plus que la faible dégradation de PCE obtenue à partir des résultats de stabilité nous autorisent à espérer le bénéfice d'un phénomène d'encapsulation de la pérovskite.

## 4. Modélisation numérique et simulation de dispositifs

La simulation numérique est un outil indispensable pour mieux comprendre le fonctionnement physique des dispositifs électroniques, ce qui contribue à améliorer encore les performances des cellules solaires. Il permet de minimiser non seulement le temps d'expérimentation et le coût de conception des cellules solaires, mais analyse également les propriétés des couches et joue un rôle clé pour optimiser leurs performances. Afin de valider théoriquement et de comparer les mesures expérimentales des cellules solaires à pérovskite sans HTL fabriquées avec l'hétérojonction  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$ , nous avons modélisé les dispositifs de la structure  $\text{ITO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x/\text{Au}$  à l'aide du logiciel de simulation de capacité (SCAPS-1D). La simulation est réalisée à l'aide des résultats de caractérisation de l'absorbeur  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et des couches d'a-CN<sub>x</sub> (concentration de dopage, épaisseur, gap, coefficient d'absorption, etc.) comme paramètres d'entrée pour le programme SCAPS et les paramètres photovoltaïques ont été calculés et analysés.

### 4.1. Structure des dispositifs

La structure schématique générale du substrat pour les cellules solaires à pérovskites sans HTL simulées est illustrée à la **Figure 14**. La structure se compose de quatre couches : une électrode transparente d'ITO comme contact avant, une couche semi-conductrice de type n (a-CN<sub>x</sub>) comme couche de transport d'électrons (ETL), une pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de type p comme couche photoactive et HTL et une électrode métallique en Or (Au) comme contact arrière. Lorsque la lumière solaire incidente est absorbée dans la couche de pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ , les paires électron-trou ou excitons sont photogénérées puis dissociées. Les électrons sont transférés vers l'ETL et les trous vers l'HTL puis sont collectés par des électrodes métalliques.



**Figure 14** : Structure schématique de cellules solaires pérovskites sans HTL simulées.



## 4.2. Méthodologie et conditions de simulation

En résolvant les équations de semi-conducteur de base bien connues dans des conditions de régime permanent : équation de Poisson et équations de continuité électron/trou, une modélisation du dispositif est effectuée dans la condition standard d'éclairement énergétique de  $1000 \text{ W m}^{-2}$ , de température de 300 K et d'une masse d'air de 1,5 G. Le contact avant est une couche de verre  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{SnO}_2$ ) (ITO) recouverte d'un film mince d'oxyde d'indium transparent et le contact arrière est une électrode en or (Au) avec des travaux de sortie de 4,8 et 5,1 eV, respectivement. La réflectivité de la surface avant  $R_f$  et la réflectivité de la surface arrière  $R_b$  pour les PSC simulées ont été fixées à 0,05 et 0,8, respectivement. Les paramètres de simulation utilisés relatifs aux différentes couches et défauts utilisés dans ce travail sont résumés dans les **Tableau 3** et **Tableau 4**. Ils ont été soit calculés ( $N_v$ ,  $N_c$ ,  $V_{th,p}$  et  $V_{th,n}$ ) soit extraits de nos résultats de caractérisation de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et a-CNx (gap, épaisseur,  $\chi$ ,  $N_D$ ,  $N_A$ , coefficient d'absorption) ou soigneusement sélectionnées dans la littérature ( $\epsilon_r$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ ).

**Tableau 3** : Paramètres d'entrée pour la simulation des performances de la PSC.

Paramètres	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [29]-[32]	a-CNx [33]-[35]
Band gap (eV)	1.56	1.8-2.1
Electron affinity (eV)	3.93	3.65
Dielectric permittivity $\epsilon_r$	8.2	17.5
CB effective density of states ( $\text{cm}^{-3}$ ) $N_c$	$6.75 \times 10^{16}$	$2.06 \times 10^{19}$
VB effective density of state ( $\text{cm}^{-3}$ ) $N_v$	$2.06 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{20}$
Electron thermal velocity (cm/s)	$3.89 \times 10^7$	$2.25 \times 10^7$
Hole thermal velocity (cm/s)	$2.68 \times 10^7$	$2.84 \times 10^6$
Electron mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) at 300 K	1.69	$2.5 \times 10^{-3}$
Hole mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) at 300 K	0.1	$2 \times 10^{-1}$
Donor concentration $N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	-	$10^{17}$ - $10^{20}$
Acceptor concentration $N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$10^{20}$	-



Tableau 4 : Paramètres de défaut pour les couches [36], [37].

Parameters	a-CN <sub>x</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	a-CN <sub>x</sub> / CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>
Defect type	Single Donor Amphoteric	Neutral	Neutral
Capture cross section for holes (cm <sup>2</sup> )	1×10 <sup>-15</sup>	1×10 <sup>-15</sup>	1×10 <sup>-19</sup>
Capture cross section for electrons (cm <sup>2</sup> )	1×10 <sup>-15</sup>	1×10 <sup>-15</sup>	1×10 <sup>-19</sup>
Energetic distribution	Gaussian	Single	Single
Characteristic energy (eV)	0.1	0.1	0.1
Total density N <sub>t</sub> (cm <sup>-3</sup> )	1×10 <sup>16</sup> - 1.5×10 <sup>18</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>15</sup>
Energy level with respect to E <sub>v</sub> (eV)	0.4 - 0.6	0.1	0.6

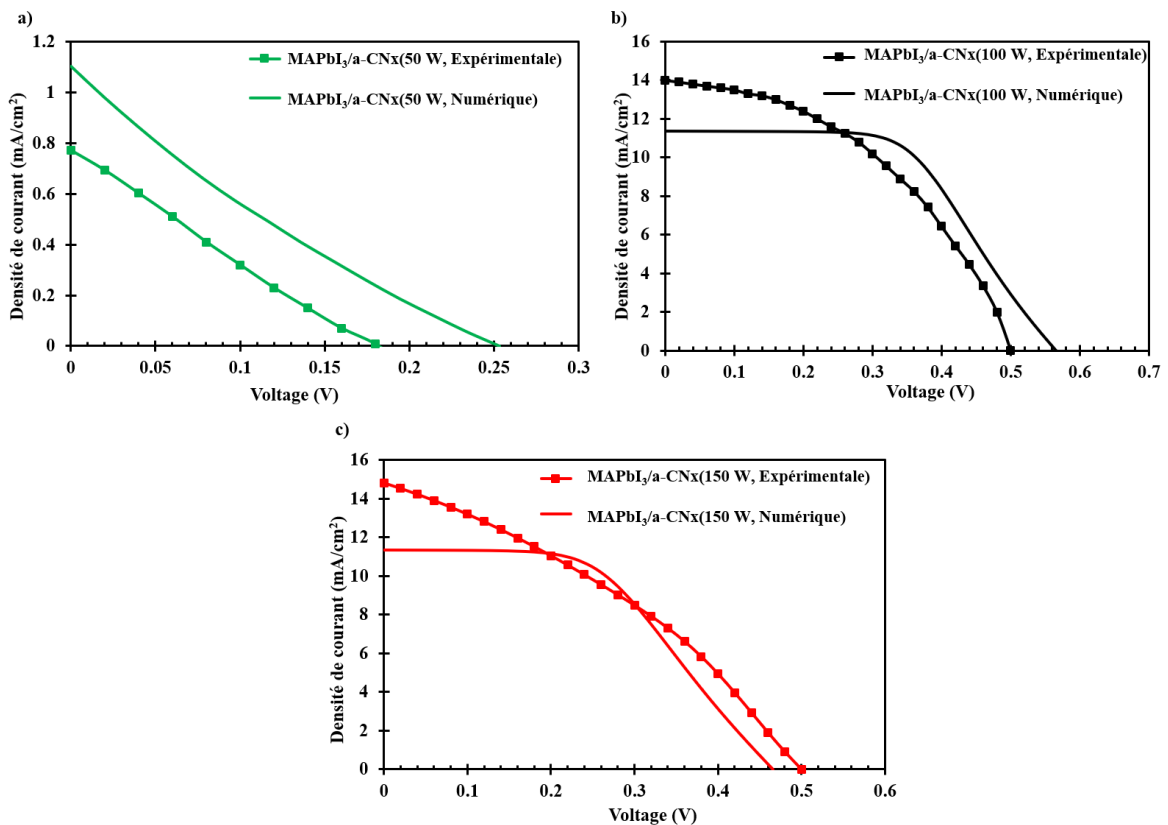
### 4.3. Résultats numériques

Dans cette section, les paramètres photovoltaïques expérimentaux et théoriques des cellules solaires à pérovskite sans HTL fabriquées et simulées avec jonction CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> seront présentés. À partir des caractéristiques J-V, la **Figure 15a-c** montre les caractéristiques J-V expérimentales et simulées de tous les dispositifs PSC pour les couches d'a-CN<sub>x</sub> déposées à différentes puissances de pulvérisation de 50, 100 et 150 W, respectivement. On constate que les données théoriques sont supérieures aux données expérimentales telles qu'affichées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Paramètres photovoltaïques expérimentaux et de simulation des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CN<sub>x</sub> de 20 mn et puissance de dépôt de 50, 100 et 150 W.

Puissance de depot de l'ETL / a-CN <sub>x</sub> (W)					
		FF (%)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	η (%)
50	Expérimentale	21	0.18	0.77	0.032
	Simulation	21.14	0.25	1.10	0.06
100	Expérimentale	43	0.5	14	3.01
	Simulation	56.62	0.57	11.36	3.64
150	Expérimentale	33	0.5	14.8	2.36
	Simulation	50.28	0.47	11.34	2.66

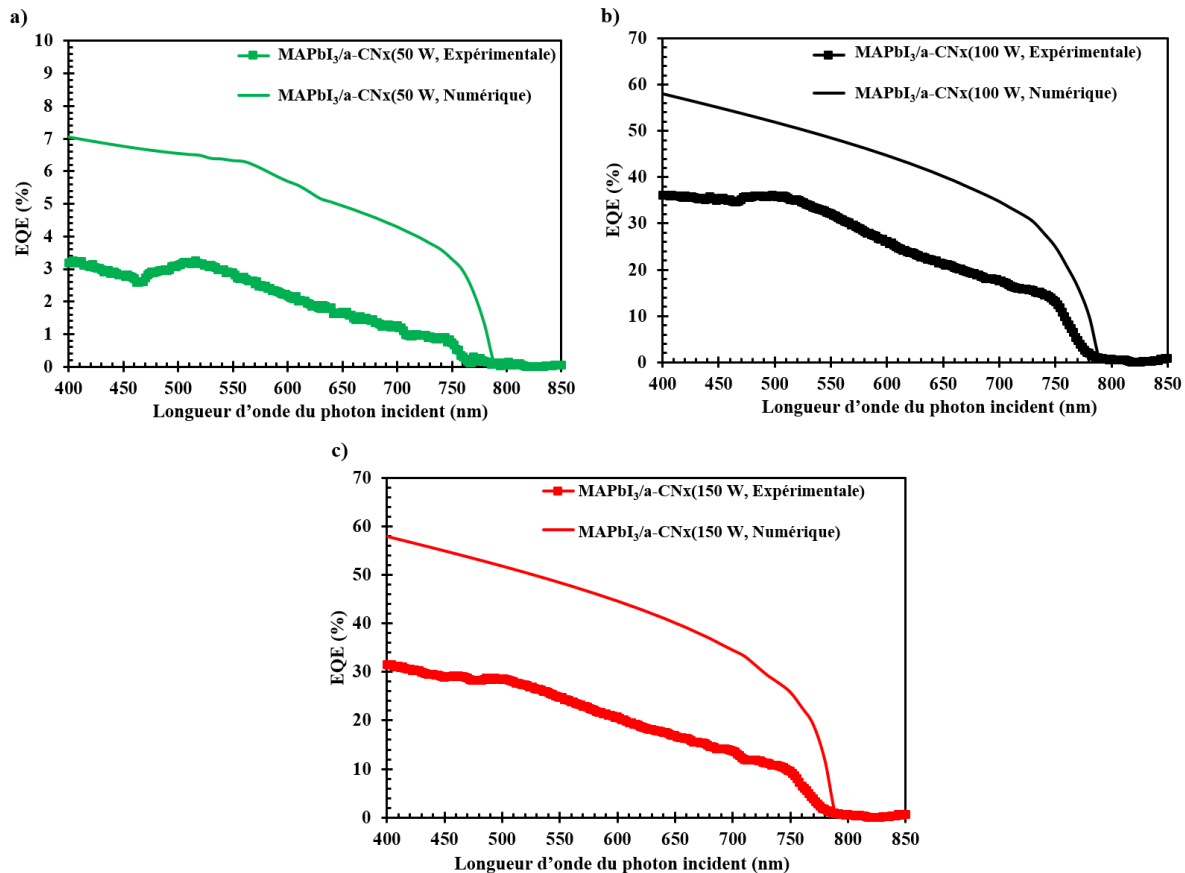
En particulier, le facteur de remplissage FF de 43 et 56,62 % (cellule obtenue à 100 W d'a-CNx pulvérisé), 33 et 50,28 % (cellule obtenue à 150W d'a-CNx pulvérisé) sont mesurés à partir d'un calcul expérimental et obtenus à partir d'un calcul théorique, respectivement (voir **Tableau 5**). Par contre, le facteur de remplissage FF n'est pas changé entre l'expérimental et le numérique (~21%). Cependant, les courbes J-V des calculs expérimentaux et théoriques sont très corrélées, et on constate que les résultats de PCE et  $V_{OC}$  sont très proches entre l'expérimental et le théorique. En particulier, les PCE calculés de 3,64 et 2,66 % pour des puissances de pulvérisation de 100 et 150 W sont proches de ces PCE expérimentaux de 3,01 et 2,36 % pour les mêmes valeurs de puissance de pulvérisation, respectivement. D'autre part, une petite variation de densité de courant a été remarquée sur tous les échantillons qui influe directement sur le rendement des dispositifs.



**Figure 15 :** Caractéristiques J-V expérimentales et de simulation des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CNx de 20 mn et une puissance de pulvérisation de : a) 50 W, b) 100 W, c) 150 W.

L'efficacité quantique externe (EQE) est une autre caractéristique importante qui permet d'évaluer la réponse spectrale des cellules solaires. Les EQE théoriques et expérimentales des

jonctions  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  pour un temps de dépôt d'a-CN<sub>x</sub> de 20 minutes et différentes puissances de pulvérisation de 50, 100 et 150 W sont présentées dans la **Figure 16**.



**Figure 16** : Courbes EQE de dispositifs solaires  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  simulés et fabriqués pour un temps de dépôt d'a-CN<sub>x</sub> de 20 mn et une puissance de pulvérisation de : a) 50 W, b) 100 W, c) 150 W.

On observe que l'EQE expérimentale est inférieure à l'EQE théorique. De plus, tous les graphiques ont montré une large absorption dans la région UV-visible et un EQE variable en fonction de la puissance de pulvérisation de l'ETL a-CN<sub>x</sub>. Pour une puissance de pulvérisation de 50 W, les EQE record expérimentale et théorique sont de 3 et 7 %, respectivement, tandis que l'EQE expérimentale atteint un maximum de 32 et 36 % pour une puissance de pulvérisation de 100 et 150 W, respectivement, et 58 % pour la puissance théorique.

On observe que l'EQE expérimentale est inférieure à l'EQE théorique, cela pourrait être dû au processus de recombinaison des porteurs photogénérés en vrac et des interfaces des couches et/ou des domaines graphitiques inférieurs comme suggéré par son faible rapport  $I_D/I_G$  et son large écart d'énergie.

Les valeurs de PCE des PSCs fabriqués ont suivi le même ordre d'EQE pour les différents dispositifs ayant des films d'a-CN<sub>x</sub> déposés à différentes puissances de dépôt. On peut observer que le facteur de remplissage FF pour lequel la différence entre les valeurs calculées et mesurées est très importante, résulte du fait que la résistance série de l'expérience est plus grande que celle calculée. Le facteur de remplissage (FF) de 43 % est relativement faible dans ces cellules solaires CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>, ce qui pourrait être dû à divers facteurs, notamment des contacts électriques non idéaux et une recombinaison élevée au niveau des hétéro-interfaces. Ainsi, il existe de nombreuses possibilités d'amélioration à cet égard grâce à une optimisation supplémentaire de la surface ITO et de l'interface a-CN<sub>x</sub>/Au. Nous supposons que l'augmentation de Voc est principalement liée à un meilleur transport à l'interface pérovskite/film a-CN<sub>x</sub>.

## 5. Conclusion

Des films minces de pérovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) et d'a-CN<sub>x</sub> ont été préparés séparément en utilisant respectivement des techniques d'électrodépôt et de pulvérisation magnétron DC. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées. Ensuite, des cellules solaires sans HTL à base d'hétérojonction CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> ont été fabriquées. Le contact avant est un ITO/verre et le contact arrière est une électrode en or (Au) formant finalement un dispositif solaire avec la structure de substrat ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au. À notre connaissance, il s'agit des premières cellules solaires à pérovskite sans HTL intégrant une couche absorbante et des couches de nitrure de carbone amorphe comme ETL où la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> joue le double rôle de couche absorbante et de couche HTL. Les performances photovoltaïques des appareils ont été mesurées et les paramètres de sortie enregistrés étaient de PCE = 3,01 %, V<sub>OC</sub> = 0,5 V, J<sub>SC</sub> = 14 mA.cm<sup>-2</sup> et FF de 43 % pour la cellule avec un film ETL a-CN<sub>x</sub> préparé à une puissance de 100 W. Les paramètres mesurés sont améliorables, ce qui pourrait être dû à divers facteurs, notamment des contacts électriques non idéaux, une recombinaison élevée au niveau des hétérointerfaces et des caractéristiques de la région de charge d'espace limitées par la concentration élevée de porteurs dans l'absorbeur. Ainsi, il existe de nombreuses possibilités d'amélioration à cet égard grâce à une optimisation supplémentaire de la surface ITO, de l'interface a-CN<sub>x</sub>/Au et des propriétés de transport de l'absorbeur. Nous supposons que l'augmentation de Voc est principalement liée à un meilleur transport à l'interface pérovskite / film a-CN<sub>x</sub>. Pour valider les performances expérimentales, une modélisation numérique de ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au a été réalisée à l'aide

du logiciel SCAPS-1D. Il en résulte que les paramètres de performances expérimentales et théoriques sont très corrélés avec les valeurs maximales de  $PCE=3,64\%$ ,  $V_{oc}=0,57\text{ V}$ ,  $FF=56,62\%$  et  $J_{sc}=11,36\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les paramètres calculés et  $PCE=3,01\%$ ,  $V_{oc} = 0,50\text{ V}$ ,  $FF = 43\%$  et  $J_{sc} = 14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les résultats expérimentaux. L'EQE a également été mesurée et calculée. Contrairement aux autres paramètres, la différence entre l'EQE expérimentale (36 %) et théorique (58 %) est significative puisqu'elle atteint 22 % pour le dispositif avec un a-CN<sub>x</sub> ETL pulvérisé à une puissance de 100 W. Cela peut être dû à une mauvaise absorption des photons ou à une recombinaison de porteurs photogénérés dans les couches et les interfaces. La dégradation de l'hétérojonction  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  a été étudiée en mesurant les caractéristiques J-V pour différentes durées de vie. Après sept jours, les cellules ont commencé à se dégrader car la PCE est passée de 4 % après 170 h à 1,65 % après 900 h. Enfin, les résultats obtenus montrent que l'hétérostructure  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  est un candidat prometteur pour la prochaine génération de cellules solaires à pérovskite et mérite beaucoup plus d'étude, d'optimisation et de compréhension pour augmenter ses performances.

## Références

- [1] A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, G. Garcia-Belmonte, R. Jose, and I. Mora-Sero, “Interfaces in Perovskite Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 22, p. 1700623, Nov. 2017.
- [2] M. Batmunkh, C. J. Shearer, M. J. Biggs, and J. G. Shapter, “Nanocarbons for mesoscopic perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9020–9031, 2015.
- [3] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A. C. Grimsdale, and Y. M. Lam, “Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8943–8969, 2015.
- [4] H. Kim *et al.*, “Highly Efficient Hole Transport Layer-Free Low Bandgap Mixed Pb–Sn Perovskite Solar Cells Enabled by a Binary Additive System,” *Adv Funct Materials*, vol. 32, no. 12, p. 2110069, Mar. 2022.
- [5] W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, and M. D. McGehee, “Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)<sub>2</sub> in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 31, pp. 10996–11001, Aug. 2014.
- [6] H. Hu *et al.*, “Vapour-based processing of hole-conductor-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/C<sub>60</sub> fullerene planar solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 55, pp. 28964–28967, 2014.
- [7] W.-Q. Wu *et al.*, “Molecular doping enabled scalable blading of efficient hole-transport-layer-free perovskite solar cells,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, p. 1625, Dec. 2018.
- [8] K.-W. Tsai, C.-C. Chueh, S. T. Williams, T.-C. Wen, and A. K. Y. Jen, “High-performance hole-transporting layer-free conventional perovskite/fullerene heterojunction thin-film solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9128–9132, 2015.
- [9] Y. Zhang *et al.*, “Flexible, hole transporting layer-free and stable CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM planar heterojunction perovskite solar cells,” *Organic Electronics*, vol. 30, pp. 281–288, Mar. 2016.
- [10] K. Wang *et al.*, “High-Performance Simple-Structured Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Achieved by Precursor Optimization,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 9, pp. 6250–6258, Sep. 2017.
- [11] W. Kong *et al.*, “Organic Monomolecular Layers Enable Energy-Level Matching for Efficient Hole Transporting Layer Free Inverted Perovskite Solar Cells,” *ACS Nano*, p. acsnano.8b07627, Jan. 2019.
- [12] S. Ye *et al.*, “A Breakthrough Efficiency of 19.9% Obtained in Inverted Perovskite Solar Cells by Using an Efficient Trap State Passivator Cu(thiourea)I,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 22, pp. 7504–7512, Jun. 2017.
- [13] Z. Zhou and S. Pang, “Highly efficient inverted hole-transport-layer-free perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 2, pp. 503–512, 2020.
- [14] S. Sun *et al.*, “The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 399–407, 2014.
- [15] J. Holovsky *et al.*, “Photocurrent Spectroscopy of Perovskite Layers and Solar Cells: A Sensitive Probe of Material Degradation,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 838–843, Feb. 2017.
- [16] Y. Jiang *et al.*, “Post-annealing of MAPbI<sub>3</sub> perovskite films with methylamine for efficient perovskite solar cells,” *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 6, pp. 548–555, 2016.

- [17] J. Shi *et al.*, “Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, p. 063901, Feb. 2014.
- [18] G. Niu, X. Guo, and L. Wang, “Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 8970–8980, 2015.
- [19] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, “Investigation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using *in Situ* Techniques,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1955–1963, Feb. 2015.
- [20] T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, “Overcoming ultraviolet light instability of sensitized  $\text{TiO}_2$  with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells,” *Nat Commun*, vol. 4, no. 1, p. 2885, Dec. 2013.
- [21] B. Philippe *et al.*, “Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 1720–1731, Mar. 2015.
- [22] J. Robertson and C. A. Davis, “Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon,” *Diamond and Related Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 441–444, Apr. 1995.
- [23] R. Gharbi, M. Fathallah, N. Alzaied, E. Tresso, and A. Tagliaferro, “Hydrogen and nitrogen effects on optical and structural properties of amorphous carbon,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 28, no. 5–6, pp. 795–798, Jul. 2008.
- [24] J. C. Byers, F. Billon, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Pailleret, and O. A. Semenikhin, “Photocurrent Generation in Carbon Nitride and Carbon Nitride/Conjugated Polymer Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4579–4587, Sep. 2012.
- [25] F. Yang, D.-W. Kang, and Y.-S. Kim, “Improved interface of  $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  by a dynamic spin-coating process for efficient perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 31, pp. 19030–19038, 2017.
- [26] W. Ke *et al.*, “Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells,” *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 6700, Nov. 2015.
- [27] D. H. Cao *et al.*, “Remnant  $\text{PbI}_2$ , an unforeseen necessity in high-efficiency hybrid perovskite-based solar cells?,” *APL Materials*, vol. 2, no. 9, p. 091101, Sep. 2014.
- [28] Q. Duan *et al.*, “Design of hole-transport-material free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CsSnI}_3$  all-perovskite heterojunction efficient solar cells by device simulation,” *Solar Energy*, vol. 201, pp. 555–560, May 2020.
- [29] A. M. A. Leguy *et al.*, “Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 12, pp. 6317–6327, 2016.
- [30] S. De Wolf *et al.*, “Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1039, Mar. 2014.
- [31] Y. Raoui, H. Ez-Zahraouy, N. Tahiri, O. El Bounagui, S. Ahmad, and S. Kazim, “Performance analysis of  $\text{MAPbI}_3$  based perovskite solar cells employing diverse charge selective contacts: Simulation study,” *Solar Energy*, vol. 193, pp. 948–955, Nov. 2019.
- [32] A. B. Coulibaly, S. O. Oyedele, N. R. Kre, and B. Aka, “Comparative Study of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using Different Hole Transporter Materials,” *MNSMS*, vol. 09, no. 04, pp. 97–107, 2019.
- [33] J. Yuan *et al.*, “Crystallization, cyanamide defect and ion induction of carbon nitride: Exciton polarization dissociation, charge transfer and surface electron density for enhanced hydrogen evolution,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 251, pp. 206–212, Aug. 2019.



- [34] Y. Miyajima, M. Shkunov, and S. R. P. Silva, "Amorphous carbon and carbon nitride bottom gate thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 10, p. 102102, Sep. 2009.
- [35] S. Kumar and C. Godet, "Electronic transport in amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>:H) and carbon oxide (a-CO<sub>x</sub>:H) films," *Solid State Communications*, vol. 130, no. 5, pp. 331–334, May 2004.
- [36] S. Z. Haider, H. Anwar, S. Manzoor, A. G. Ismail, and M. Wang, "A theoretical study for high-performance inverted p-i-n architecture perovskite solar cells with cuprous iodide as hole transport material," *Current Applied Physics*, vol. 20, no. 9, pp. 1080–1089, Sep. 2020.
- [37] S. Abdelaziz, A. Zekry, A. Shaker, and M. Abouelatta, "Investigating the performance of formamidinium tin-based perovskite solar cell by SCAPS device simulation," *Optical Materials*, vol. 101, p. 109738, Mar. 2020.

## Liste des figures

- Figure 1** : Schémas de la structure commune des dispositifs de cellules solaires en pérovskite : a) structure mésoporeuse, b) structure planaire classique, c) structure planaire inversée, d) structure sans ETL, e) structure sans HTL..... 191
- Figure 2** : Evolution de l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires à pérovskite (PSC) sans HTL au cours des dernières années. .... 192
- Figure 3** : Schémas des deux types de jonctions étudiées dans ce chapitre, à gauche une jonction classique p-n PbI<sub>2</sub>/a-CN<sub>x</sub>, à droite une jonction pérovskite/a-CN<sub>x</sub>. .... 194
- Figure 4** : Architecture de l'appareil et schéma énergétique. a) Vue schématique de la configuration de la cellule solaire pérovskite : substrat en verre, contact avant ITO, film pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, contact arrière a-CN<sub>x</sub> ETL et Au. b) Diagramme de bande d'énergie de la cellule solaire ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub> ETL/Au montrant la séparation et la collecte des porteurs photogénérés. .... 195
- Figure 5** : Caractérisation de la couche de pérovskite. a) Image MEB vue de dessus du film PbO<sub>2</sub> électrodéposé sur ITO, b) Image MEB vue de dessus du film PbI<sub>2</sub> obtenu après conversion de PbO<sub>2</sub> dans une solution HI/éthanol, et enfin c) Image MEB vue de dessus de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> après conversion du film PbI<sub>2</sub> dans une solution CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I/isopropanol. .... 196
- Figure 6** : a) Courbes de Mott-Schottky de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> dans 0,1 M d'électrolyte TBAPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 2 kHz. b-d) Diagramme de Mott-Schottky pour CN<sub>x</sub> sur un substrat ITO dans du KCl aqueux 0,1 M à une fréquence fixe de 4,3 kHz, CN<sub>x</sub> a été préparé à 50, 100 et 150 W respectivement. .... 197



**Figure 7 :** Images MEB de films et de morphologies des hétérojonctions. a) Images MEB vue de dessus des films  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  sur ITO (b) avec des films a-CN<sub>x</sub> (100 W, 40 mn) (c) vue de dessus de la cellule fabriquée avec contact Au. d, e et f) coupe transversale à différentes étapes de la fabrication, g) image de coupe transversale colorisée du dispositif élaboré..... 198

**Figure 8 :** Spectres d'absorption (a) des films de pérovskite et des dispositifs finaux, b) des couches d'a-CN<sub>x</sub> déposées sur ITO à différentes puissances de dépôt..... 199

**Figure 9 :** a) flux de photon incident en fonction de la longueur d'onde, b) photocourant des trois dispositifs en fonction de la longueur d'onde. .... 200

**Figure 10 :** EQE de cellules photovoltaïques  $\text{MAPbI}_3/\text{a-CN}_x$  impliquant des couches minces a-CN<sub>x</sub> déposées à : a) différentes valeurs de puissance variante entre 50 et 150 W pendant un temps de dépôt constant (20 mn), b) une puissance constante (100 W) pendant différents temps de dépôt variant entre 20 et 40 mn. .... 201

**Figure 11 :** a) Caractéristiques J–V des cellules solaires à pérovskite à base d'a-CN<sub>x</sub> sans HTL  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  sous un éclairage solaire AM 1.5. b) FF et PCE en fonction de la puissance de dépôt. c) VOC et JSC en fonction de la puissance de dépôt. .... 202

**Figure 12 :** a) Caractéristiques J–V des cellules solaires à pérovskite à base d'a-CN<sub>x</sub> sans HTL libre  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$ , b-c) propriétés photovoltaïques du dispositif sous AM 1,5 à différents temps de mesure (a-CN<sub>x</sub> déposé à 100 W)..... 204

**Figure 13 :** a-b) Courbes EQE et photocourant, respectivement, des dispositifs solaires  $\text{PbI}_2/\text{a-CN}_x$  fabriqués pour un temps de dépôt a-CN<sub>x</sub> de 20 min et une puissance de pulvérisation de 50, 100 et 150 W. c) Architecture du dispositif avec suggestion de toutes les jonctions possibles dans les PSC..... 208

**Figure 14 :** Structure schématique de cellules solaires pérovskites sans HTL simulées. .... 210

**Figure 15 :** Caractéristiques J-V expérimentales et de simulation des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CN<sub>x</sub> de 20 mn et une puissance de pulvérisation de : a) 50 W, b) 100 W, c) 150 W. .... 213

**Figure 16 :** Courbes EQE de dispositifs solaires  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{a-CN}_x$  simulés et fabriqués pour un temps de dépôt d'a-CN<sub>x</sub> de 20 mn et une puissance de pulvérisation de : a) 50 W, b) 100 W, c) 150 W..... 214

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires fabriquées. ....	203
<b>Tableau 2</b> : Paramètres photovoltaïques des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CNX de 20 mn et une puissance de pulvérisation de 100 W. ....	205
<b>Tableau 3</b> : Paramètres d'entrée pour la simulation des performances de la PSC. ....	211
<b>Tableau 4</b> : Paramètres de défaut pour les couches [36], [37]. ....	212
<b>Tableau 5</b> : Paramètres photovoltaïques expérimentaux et de simulation des PSC sans HTL pour un temps de dépôt a-CNx de 20 mn et puissance de dépôt de 50, 100 et 150 W. ....	212



## Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, des caractérisations chimiques et structurales ainsi que l'étude des propriétés opto-électroniques des nitrures de carbone amorphes en couches minces, riches en azote et donc semi-conducteurs, ont été effectuées de manière très ambitieuse. Nous avons utilisé pour le dépôt de ces matériaux la pulvérisation réactive cathodique magnétron DC avec un plasma argon/azote. Nous avons observé que les propriétés électroniques de ces matériaux dépendent de manière significative de la formation d'un réseau de percolation graphitique en leur sein. Nous avons démontré à l'aide de techniques d'analyses nucléaires (NRA et ERDA) une augmentation de la teneur en azote dans les films minces d'a-CN<sub>x</sub> avec l'augmentation de la pression partielle en azote dans la chambre de dépôt. Cette augmentation de la teneur en azote dans les films engendre une baisse de la conductivité électronique qui a été révélée par des mesures de conductivité à l'aide de la technique de mesures à 4 pointes. La quantité d'azote qui a été incorporée dans les films représente environ un pourcentage atomique maximum de 45%. Ce paramètre affecte les propriétés physico-chimiques et opto-électroniques des a-CN<sub>x</sub> et notamment leur gap, l'énergie d'Urbach et le coefficient d'absorption qui sont également substantiellement influencés par la puissance de dépôt. De plus, les résultats ont montré que l'azote a été incorporé dans un réseau de nitrure de carbone graphitique, ce qui conduit à une configuration de dopage connue pour ce matériau.

Nous avons étudié principalement l'effet de certains paramètres de dépôt (puissance de dépôt, pression partielle en azote dans le plasma et pression totale dans la chambre de dépôt) sur les propriétés structurales et opto-électroniques des films a-CN<sub>x</sub> déposés par pulvérisation cathodique magnétron réactive DC. Les variations de la quantité d'azote incorporé et des structures graphitiques produites sont plus prononcées en fonction de la puissance de dépôt appliquée qu'en fonction de la pression partielle en azote dans la chambre de dépôt et de la pression totale du plasma. Les résultats montrent qu'il y a une relation forte entre la puissance de dépôt et la conductivité électrique qui est à son tour inversement proportionnelle au gap. En supplément, nous avons constaté une augmentation de l'épaisseur de la couche d'a-CN<sub>x</sub> et du coefficient d'absorption en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma et de la puissance de dépôt. Les analyses FTIR montrent que dans tous les cas, les liaisons C≡N (groupe nitrile) sont présentes dans la structure. Il est important de noter en se basant sur nos résultats, qu'il n'existe pas une relation claire entre l'incorporation d'azote et le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> qui lui augmente avec la puissance de dépôt. L'analyse électrochimique (mesures Mott-Schottky)

montre une densité élevée des porteurs dans les films déposés à 0,4 Pa quelle que soit la puissance et la préparation partielle en azote. Dans ce cas, les films obtenus sont tous de type p, alors que des films ayant des propriétés de type n ont été obtenus pour une pression totale de 1 Pa et une faible puissance de dépôt ( $< 150$  W). Les propriétés modulables des films d'a-CN<sub>x</sub> font de cette famille de matériaux des candidats prometteurs pour l'élaboration d'hétérojonctions et de cellules solaires innovantes.

Nous avons procédé dans un deuxième volet de ce travail de thèse à la synthèse de la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> à l'aide d'une technique d'électrodépôt de PbO<sub>2</sub> combinée à deux étapes consécutives de conversion chimique par trempage dans deux solutions alcooliques différentes contenant respectivement HI et MAI. Nous avons démontré sans équivoque à l'aide de la DRX, de l'imagerie par SEM-FEG et des tracés de Mott-Schottky l'obtention de la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> de type p avec différentes densités de porteurs en fonction des paramètres de trempage.

Finalement, nous avons réalisé une série de dispositifs photovoltaïques sans HTL basés sur une jonction entre la pérovskite et l'a-CN<sub>x</sub>. La pérovskite agit comme un semi-conducteur de type p et les films d'a-CN<sub>x</sub> se comportent comme des semi-conducteurs de type n dans cette jonction prise en sandwich entre un contact avant (ITO/verre) et un contact arrière en or (Au). Il en résulte ainsi des cellules solaires présentant la structure ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au. Les performances photovoltaïques des dispositifs ont été mesurées à l'aide de la spectroscopie de photocourant et des caractéristiques I-V sous une illumination d'un soleil. Nous avons rapporté un maximum d'efficacité avec une puissance de conversion prometteuse de 3,01 % sur la cellule comprenant un film d'a-CN<sub>x</sub> préparé à l'aide d'une puissance de pulvérisation de 100 W. Nous avons ainsi étudié la stabilité de notre dispositif qui montre une phase de maturation pendant une semaine suivie par une dégradation lente en fonction de temps, et qui donc apparaît semblable dans son déroulement à celle couramment observée dans la littérature pour des cellules solaires à pérovskites mais aussi plus lente. Nous avons ainsi introduit pour la première fois des couches minces d'a-CN<sub>x</sub> dans des cellules solaires à pérovskite avec, comme perspective possible, un phénomène d'encapsulation de la couche de pérovskite par la couche d'a-CN<sub>x</sub> bénéfique pour la stabilité des cellules obtenues, en plus d'une compatibilité évidente et démontrée dans ce travail entre ces deux couches pour l'élaboration de cellules solaires à pérovskite de nouvelle génération.

## Futurs travaux

Les travaux présentés ici démontrent le potentiel de la famille des nitrures de carbone amorphes riches en azote comme nouveaux semi-conducteurs dans le développement de dispositifs photovoltaïques permettant la conversion de l'énergie solaire. Les films minces d'a-CN<sub>x</sub> riches en azote sont résilients, chimiquement stables et sont des semi-conducteurs modulables de type n ou p selon les conditions de dépôt utilisées pour leur préparation. Nous avons constaté que la pression totale joue un rôle très important sur leur conductivité électronique, alors que la puissance de dépôt influe principalement sur leurs propriétés opto-électroniques et structurales. Au passage, nous avons produits des résultats préliminaires qui suggèrent fortement que ces matériaux absorbent de l'hydrogène en présence d'humidité, ce qui ouvrirait la voie à de nouvelles applications (capteurs d'humidité, stockage de l'hydrogène, ...) au prix d'études plus approfondies sur ce mécanisme d'absorption et le comportement chimique de l'hydrogène piégé.

En ce qui concerne les hétérojonctions impliquant une couche d'a-CN<sub>x</sub>, des études plus détaillées de la structure locale des jonctions en utilisant des techniques comme la spectroscopie d'admittance, l'IMPS (intensity modulated photocurrent spectroscopy), la technique de photocourant transitoire ou l'UPS seraient très utiles pour mieux comprendre comment le dispositif fonctionne, les niveaux de défauts, les phénomènes de recombinaison aux interfaces, les longueurs de diffusion ainsi que les travaux de sortie en fonction des paramètres de dépôt. L'observation d'un effet photovoltaïque dans les films d'a-CN<sub>x</sub> riches en azote ouvre la porte à de nouveaux types d'architectures de cellules solaires qui ne sont pas seulement limitées aux hétérojonctions avec des pérovskites. En effet, on peut notamment envisager des jonctions tout-carbone résultant de l'association de deux couches de nitrure de carbone amorphe semi-conductrices synthétisées dans des conditions différentes, l'une de type n et l'autre de type p. Si de telles jonctions devaient apparaître viables pour l'élaboration de cellules solaires, il en résulterait une révolution dans le domaine du photovoltaïque tant les matériaux carbonés sont avantageux d'un point de vue économique et environnemental. En outre, la pulvérisation réactive magnétron DC est une technique de dépôt solidement maîtrisée qui permet le dépôt direct de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> sur des substrats divers et variés, de grande surface, et ce même s'ils sont nanostructurés, organiques ou inorganiques, afin de développer des hétérojonctions présentant des interfaces 3D très développées.

Des travaux futurs pourraient également porter sur l'utilisation des couches d'a-CN<sub>x</sub> comme couche de transport, des électrons ou des trous, dans des cellules solaires de nouvelle génération, ainsi que dans des hétérojonctions avec des couches autres que des pérovskites. En raison de la réduction progressive de l'efficacité des PSCs, par ailleurs très attractive, avec le vieillissement, de nouveaux matériaux en couches minces sont de plus en plus nécessaires et donc explorés pour limiter la dégradation de ces dispositifs, et ainsi favoriser leur stabilité. Là-encore, il apparaît que les couches minces d'a-CN<sub>x</sub> pourraient constituer une solution d'encapsulation prometteuse au prix d'études ambitieuses visant à confirmer, comprendre et optimiser ce rôle en même temps que les autres propriétés requises pour une intégration optimale des matériaux a-CN<sub>x</sub> dans des cellules solaires.

## Publications (au 11/07/2022):

1. *Youssof Dandal, Alain Pailleret*, Opto-electronic properties of amorphous carbon nitride thin films : a review (*titre et liste des auteurs provisoires*)

**A soumettre** (*après avoir sélectionné le format de soumission (article de revue ou chapitre de livre)*)

2. *Youssof Dandal, Florence Billon, Françoise Pillier, Ian Vickridge, Alain Pailleret*, Opto electronic properties of amorphous carbon nitride thin films produced by magnetron cathodic reactive sputtering technique: influence of DC power and Ar/N<sub>2</sub> ratio,

**A soumettre dans le journal « Carbon » (Elsevier, impact factor : 9,594)**

3. *Youssof Dandal, Cyrille Bazin, Françoise Pillier, Hubert Cachet, Alain Pailleret*, First synthesis of a highly doped p-type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite by electrodeposition technique combined with two conversion steps in alcoholic solution,

**Soumis dans « Inorganic Chemistry » (ACS, impact factor : 4,354, seconde soumission)**

4. *Youssof Dandal, Rokaia El Otmani, Florence Billon, Ahmed El Manouni, Sidi Ould Saad Hamady, Alain Pailleret*, First integration of amorphous carbon nitride layers in a HTL-free perovskite solar cell,

**En cours de soumission dans le journal « ACS Applied Materials & Interfaces », (ACS, impact factor : 9,22)**

5. *Youssof Dandal, Rokaia El Otmani, Ahmed El Manouni, Alain Pailleret*, Numerical optimization of perovskite solar cell based on carbon using SCAPS1D,

**En cours de Rédaction.**

## Présentations Orales (au 11/07/2022):

1. *Youssof Dandal, Cyrille Bazin, Françoise Pillier, Hubert Cachet, Alain Pailleret*, First synthesis of a highly doped p-type CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite by electrodeposition technique combined with two conversion steps in alcoholic solution,

**30<sup>th</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 21-24 November 2021 Taipei, Taiwan.**

2. *Youssof Dandal, Rokaia El Otmani, Florence Billon, Ahmed El Manouni, Sidi Ould Saad Hamady, Alain Pailleret*, Comportements photo-électrochimique et optoélectronique des nitrures de carbone amorphes (a-CN<sub>x</sub>) riches en azote,



### Journée Scientifique du LISE, 09 Mai 2022

3. *Youssef Dandal, Rokaia El Otmani, Florence Billon, Ahmed El Manouni, Sidi Ould Saad Hamady, Alain Pailleret*, First integration of amorphous carbon nitride layers in a HTL-free perovskite solar cell,

### Journée de l'ED 388, 17 Juin 2022

## Présentations Poster (au 11/07/2022) :

1. *Dandal Youssef, El Saddy Michel, Bazin Cyrille, Pillier Françoise, Billon Florence, Pailleret Alain*, Les nitrures de carbone amorphes : analyses Mott-Schottky et intégration dans des cellules solaires à pérovskite électro-déposée,

### Journées d'électrochimie (JE 2022), 4-7 juillet 2022, Mons (Belgique)

## Collaborateurs extérieurs :

1. Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), Équipe MCS-PV (matériaux et composants semi-conducteurs pour le photovoltaïque) de l'université de Lorraine et de CentraleSupélec, sur le site de Metz, sous la direction du **Pr Sidi Ould Saad Hamady (responsable scientifique du plateforme CAREL)**.
2. Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Equipe Couches Nanométriques : formation, interfaces, défauts, de Sorbonne Université, sous la direction du **Dr Ian Vickridge (DR CNRS, responsable de la plateforme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides)) et de ses collègues E. Briand et J.J. Ganem**.
3. Laboratoire LNMAMT, Département de Physique, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan II, BP 145, Mohammedia, Morocco, **Dr. Ahmed El Manouni et Rokaia El Otmani (doctorante)**.





**Résumé :** Avec la consommation rapide des énergies fossiles, un besoin urgent d'exploiter des sources d'énergie renouvelables, durables, efficaces et propres est apparu. L'énergie solaire se présente comme l'une des plus importantes d'entre elles et nécessite de ce fait le développement de cellules photovoltaïques innovantes présentant un rapport coût/performances optimal. Dans cette optique, il est démontré dans une première partie de ce travail de thèse que les nitrures de carbone amorphes constituent une famille fascinante de matériaux semi-conducteurs dont un grand nombre de propriétés sont modulables en fonction des paramètres de dépôt lorsque la technique de dépôt est la pulvérisation réactive cathodique magnétron en courant continu. Ainsi, l'épaisseur, la composition chimique, l'hybridation entre le carbone et l'azote, la conductivité électronique, le gap, l'énergie d'Urbach, la concentration de porteur, et même le type (n ou p) de ces matériaux semi-conducteurs varient en fonction de la puissance, de la pression totale et de la pression partielle dans le plasma. Au sein du large éventail de couches minces d'a-CN<sub>x</sub> ainsi exploré, quelques-unes ont été sélectionnées en vue de leur implication dans des cellules solaires à pérovskite (PSCs). Pour cela, la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, un semi-conducteur de type p bien connu, a été synthétisée en combinant une étape d'électrodépôt de PbO<sub>2</sub> avec deux étapes successives de conversion chimique, d'abord en PbI<sub>2</sub> puis en pérovskite, réalisées par trempage dans deux solutions alcooliques différentes. Il a été démontré à cette occasion que la concentration de porteur de la pérovskite obtenue et le pourcentage de PbI<sub>2</sub> résiduel sont modulables à l'aide des paramètres de trempage. Enfin, dans la troisième et dernière partie de ce travail, des hétérojonctions photovoltaïques associant la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> et une couche d'a-CN<sub>x</sub> ont été élaborées. Le rendement de conversion de puissance (PCE) de ce type de jonction atteint 3% au sein de cellules verre/ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au sans véritable d'effort d'optimisation. L'efficacité d'une telle jonction a également été validée par des approches numériques à l'aide du logiciel SCAPS 1D. Ce travail a donc conduit à la première intégration réussie d'une couche d'a-CN<sub>x</sub> dans une cellule solaire à pérovskite. De ce fait, il ouvre la voie au développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques prometteuses à base de matériaux a-CN<sub>x</sub>.

**Mots-clés :** *nitrures de carbone amorphes, pulvérisation réactive magnétron en courant continu, pérovskite, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, électrodépôt, Mott-Schottky, cellules photovoltaïques.*

**Abstract:** With the rapid consumption of fossil fuels, an urgent need to exploit renewable, sustainable, efficient and clean energy sources has emerged. Solar energy is one of the most important of these and therefore requires the development of innovative photovoltaic cells with an optimal cost/performance ratio. With this in mind, it is demonstrated in a first part of this thesis work that amorphous carbon nitrides constitute a fascinating family of semiconducting materials whose many properties can be modulated according to the deposition parameters when the deposition technique is the direct current magnetron cathodic reactive sputtering technique. Thus, the thickness, chemical composition, hybridization between carbon and nitrogen, electronic conductivity, energy gap, Urbach energy, carrier concentration, and even the type (n or p) of these semiconducting materials vary depending on the power, total pressure, and partial pressure in the plasma. Within the wide range of a-CN<sub>x</sub> thin films explored, a few have been selected in view of their insertion in perovskite solar cells (PSCs). For this, the perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, a well-known p-type semiconductor, was synthesized by combining an electrodeposition step of PbO<sub>2</sub> with two successive chemical conversion steps, first into PbI<sub>2</sub> and then into the perovskite, carried out by soaking in two different alcoholic solutions. It was demonstrated on this occasion that the concentration of carrier in the perovskite obtained and the percentage of residual PbI<sub>2</sub> are adjustable using the soaking parameters. Finally, in the third and final part of this work, photovoltaic heterojunctions combining the perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and a layer of a-CN<sub>x</sub> were developed. The power conversion efficiency (PCE) of this type of junction reaches 3% within glass/ITO/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/a-CN<sub>x</sub>/Au cells without any real optimization effort. The efficiency of such a junction has also been validated by numerical approaches using the SCAPS 1D software. This work therefore led to the first successful integration of an a-CN<sub>x</sub> layer into a perovskite solar cell. As a result, it paves the way for the development of a new generation of promising photovoltaic cells based on a-CN<sub>x</sub> materials.

**Keywords:** *amorphous carbon nitrides, DC magnetron reactive sputtering, perovskite, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, electrodeposition, Mott-Schottky, photovoltaic cells.*