



HAL
open science

Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites

Jules Allegre

► **To cite this version:**

Jules Allegre. Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. ⟨NNT : 2024GRALI079⟩. ⟨tel-05378271⟩

HAL Id: tel-05378271

<https://theses.hal.science/tel-05378271v1>

Submitted on 23 Nov 2025

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.



HAL Authorization

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA Grenoble - LITEN

Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites

Perovskite materials and elaboration of all perovskite tandem solar cells

Présentée par :

Jules ALLEGRE

Direction de thèse :

Solenn BERSON

INGENIEURE HDR, CEA - Centre de Grenoble

Directrice de thèse

Noëlla LEMAITRE

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Frédéric SAUVAGE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Hauts-de-France

Zhuoying CHEN

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Paris Centre

Thèse soutenue publiquement le **22 novembre 2024**, devant le jury composé de :

Daniel BELLET,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA

Président

Solenn BERSON,

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble

Directrice de thèse

Frédéric SAUVAGE,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Hauts-de-France

Rapporteur

Zhuoying CHEN,

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Paris Centre

Rapporteuse

Philip SCHULZ,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud

Examineur

Marie GUEUNIER-FARRET,

MAITRESSE DE CONFERENCES HDR, Université de Bordeaux

Examinatrice

Invités :

Noëlla Lemaitre

INGENIEURE DE RECHERCHE, Commissariat aux énergies atomiques et alternatives, laboratoire des cellules tandem



Remerciements

Je remercie tout d'abord Solenn Berson et Noëlla Lemaître, mes encadrantes de thèse, pour ces trois années qu'elles ont passées à me suivre, me guider, me conseiller et m'enseigner tout ce dont un bon chercheur a besoin. Vous avez été un soutien humain et scientifique indéfectible qui m'a permis de m'épanouir pleinement dans mes recherches. Merci beaucoup.

Je remercie les membres de mon jury Frédéric Sauvage et Zhuoying Chen pour avoir accepté de relire et de corriger cette thèse. Je suis particulièrement réceptif à l'investissement temporel et énergétique d'un tel travail et je remercie donc leur rigueur et leur motivation. Je remercie Marie Gueunier-Farret et Daniel Bellet pour avoir été examinatrice/examineur de ma soutenance. Je remercie aussi Philip Schulz en tant qu'examineur de ma soutenance et membre de mon comité de suivi individuel. Merci pour ton aide scientifique précieuse, ton soutien dans mes travaux de thèse et pour avoir accepté de m'accueillir à l'IPVF à deux reprises. Aussi, je remercie Jean-Marie Verilhac en tant que membre de mon comité de suivi individuel et ancien tuteur de stage.

Ces trois ans au laboratoire des cellules tandem entouré de montagnes, d'un lac et d'un filet de volley m'ont fait rencontrer de merveilleuses personnes, ce qui a facilité l'aventure de la thèse. Merci à Thomas, Kristell, Tristan, Carine, Xenia, Amina, Lisa, Guillaume, Helen, Félix, Carla, Justine, Loïc, Louis, Julci, Charles pour tous les bons moments formels comme informels passés au laboratoire, à la Sodexo ou au bar. Je remercie spécialement mes chers co-bureau Adrien, Léa, Brito, Maria, Matilde, Baptiste, Facundo et Killian pour la bonne ambiance de travail et les délires que ce bureau a accueillis. Merci à Capucine pour son investissement dans son stage pour ma première expérience d'encadrement. Je remercie le reste du laboratoire pour l'aide apportée et les riches discussions (scientifiques ou du coin café). Aussi, Séverine, je te remercie pour toutes les belles images MEB que tu as inlassablement faites durant cette thèse. Je remercie aussi la maintenance, Alexandre, Rémi, William, Sébastien, Nicolas pour toutes les galères qu'ils ont résolues pour moi.

J'ai eu l'occasion de partir deux fois en visite à l'IPVF pour réaliser des caractérisations avancées et je remercie Philip, Baptiste et Javid pour leur accueil, leur temps, leurs conseils et leurs apports scientifiques. Je remercie aussi les personnes de l'ILV : Mathieu et Muriel, pour les mesures UPS/XPS et les connaissances scientifiques qu'ils m'ont apportées. J'ai aussi eu l'occasion d'être accueilli chez Fluxim et je remercie donc Simon et Urs pour leur accueil et leur confiance.

Je remercie grandement ma petite famille, Emilie et Abel, pour le soutien émotionnel et logistique que cette thèse a nécessité par moments. Vous m'avez apporté le bonheur et l'échappatoire dont j'avais besoin après chaque expérience ratée. Emilie, tu m'as toujours poussé pour que je puisse pleinement profiter de cette expérience de thèse, merci ! Abel, tu as su changer mon quotidien comme personne n'aurait réussi à le faire. Tu m'as très facilement fait oublier la charge de travail et le stress associé aussitôt rentré à la maison, merci mon p'tit gars. Je remercie globalement ma famille pour leur soutien et les moments de détente qui ont revitalisé ma motivation. Je remercie spécialement Manue, Maman, Mamie pour leur aide dans la chasse aux fautes d'orthographe (même si elles n'étaient pas toutes dures à trouver).

Enfin, je remercie mes amis du lycée, de l'ENS et du volley pour m'avoir permis de me changer les idées lorsque j'en avais besoin.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution- Utilisation Non Commerciale - Pas d'œuvre dérivée 4.0 international** »

disponible en ligne : <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.fr>



Table des matières

Abréviations et symboles.....	7
Introduction	9
Chapitre I. Bibliographie	11
I.1. Comment fonctionnent et quelles sont les technologies solaires existantes ?.....	11
I.1.1. Concepts des cellules solaires	12
I.1.2. Technologies photovoltaïques existantes	14
I.1.3. Technologies photovoltaïques à base de matériau pérovskite halogéné	15
I.1.3.1. Attraits, intérêts et enjeux.....	16
I.1.3.2. La composition des pérovskites	16
I.1.3.3. Les méthodes de dépôts de la pérovskite	17
I.1.3.4. Architectures existantes	18
I.2. Les cellules solaires tandem toutes pérovskites à deux terminaux.....	22
I.2.1. Les intérêts et potentielles applications	22
I.2.2. Etat de l'art des cellules solaires tandem toutes pérovskites à deux terminaux	23
I.2.3. Le choix du couple de pérovskites.....	24
I.2.4. La pérovskite à large bande interdite.....	24
I.2.5. La jonction de recombinaisons	26
I.2.6. Stratégies d'optimisation.....	28
I.3. Les cellules solaires à base de pérovskite Pb/Sn.....	29
I.3.1. Etat de l'art de la technologie	29
I.3.2. L'impact de l'ajout de l'étain.....	30
I.3.3. Stabilité de la pérovskite Pb/Sn	33
I.3.3.1. Les facteurs responsables de la dégradation de la pérovskite	33
I.3.3.2. Stabilité spécifique à la pérovskite avec étain	34
I.3.3.3. Stratégies d'optimisation de la stabilité des pérovskites Pb/Sn.....	36
I.3.4. Stratégies d'optimisation.....	37
I.3.4.1. Ajout d'additifs.....	37
I.3.4.2. Optimisation des couches de transport	41
I.3.4.3. Traitements de surface	43
I.3.4.4. Optimisations du courant photogénéré.....	45
I.4. Conclusions et perspectives pour la thèse	46
Chapitre II. Méthodes expérimentales	48
II.1. Procédés de fabrication	48
II.1.1. Préparation des substrats.....	48
II.1.2. Matériaux	49
II.1.3. Formulation de la pérovskite.....	49
II.1.4. Dépôts des couches par voies liquides.....	50
II.1.5. Dépôts des couches par voies physiques.....	51
II.2. Caractérisations	52
II.2.1. Mesures opto-électroniques	52
II.2.1.1. Courant-tension	52
II.2.1.2. Efficacité quantique externe	54
II.2.1.3. Courant limité par charge d'espace.....	55
II.2.2. Caractérisations morphologiques	57
II.2.3. Mesures spectroscopiques	58

II.2.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible	59
II.2.3.2. Spectroscopie par photoélectron de rayons ultraviolets	59
II.2.3.3. Spectroscopie par photoélectron de rayon X.....	61
II.2.4. Mesures de photoluminescence	61
II.3. Conclusions	62
Chapitre III. Optimisation de la cellule simple jonction pérovskite petit gap.....	63
III.1. Premiers pas vers des cellules fonctionnelles	64
III.1.1. Motivations et choix initiaux	64
III.1.1.1. Le procédé : méthodes, paramètres et architectures.....	64
III.1.1.2. La composition de la pérovskite	68
III.1.2. Influence du SnF ₂ et du Sn ⁰	70
III.1.2.1. Caractérisations matériaux.....	70
III.1.2.2. Performances des cellules et stockage	73
III.1.3. Conclusions et stratégies envisagées.....	75
III.2. Optimisation de l'interface – couche de transport de trous avec la pérovskite.....	75
III.2.1. Motivations	76
III.2.2. Analyses matériaux	77
III.2.3. Caractérisations opto-électroniques et analyses des résultats.....	80
III.2.4. Conclusions de l'étude sur l'interface couche de transport de trous et pérovskite	82
III.3. Passivation du volume de la pérovskite par addition d'additifs	82
III.3.1. Prospections pour d'autres additifs	82
III.3.2. Influence du Pb(SCN) ₂	90
III.3.3. Influence du RbI	96
III.3.4. Conclusions de l'étude des additifs dans la pérovskite	101
III.4. Passivation de surface de la pérovskite	101
III.4.1. Influence de l'Al _x O _y	101
III.4.2. Influence du SmI ₂	103
III.4.3. Influence de EDAI ₂	106
III.4.4. Conclusions de l'étude des passivations de surface de la pérovskite	110
III.5. Conclusions et perspectives.....	111
Chapitre IV. Cellules solaires tandem toutes pérovskites	112
IV.1. Simulations optiques de la cellule solaire tandem toutes pérovskites	113
IV.1.1. Méthodes	113
IV.1.1.1. Mesures ellipsométriques	114
IV.1.1.2. Modélisations ellipsométriques	114
IV.1.1.3. Modèle de simulations optiques.....	116
IV.1.2. Cellule simple jonction avec un absorbeur pérovskite petit gap.....	116
IV.1.2.1. Paramètres optiques par modélisation de mesures ellipsométriques.....	117
IV.1.2.2. Comparaisons simulations optiques et mesures au spectrophotomètre.....	119
IV.1.3. Cellule simple jonction avec un absorbeur pérovskite grand gap	122
IV.1.4. Cellules tandem toutes pérovskites	124
IV.1.4.1. Jonction de recombinaison	124
IV.1.4.2. Analyses des simulations optiques de cellules solaires tandem toutes pérovskites	124
IV.1.5. Perspectives	128
IV.2. Cellules solaires simple jonction à base de pérovskite grand gap.....	129

IV.2.1. Optimisation de l'énergie de bande interdite.....	129
IV.2.2. Passivation de la surface par une couche Al_xO_y déposée par ALD.....	133
IV.2.3. Conclusions et perspectives.....	134
IV.3. Jonction de recombinaison	135
IV.3.1. Choix de la couche conductrice recombinante	136
IV.3.2. Optimisation de l'épaisseur de l' ITO_{rec}	140
IV.3.3. Impacts des procédés de fabrication de la jonction de recombinaison et des couches supérieures sur la pérovskite grand gap.....	141
IV.4. Optimisations des cellules solaires tandem	150
IV.4.1. Influence de l'électrode transparente conductrice.....	150
IV.4.2. Influence des SAMs comme couches de transport de trous	152
IV.4.3. Influence des additifs dans la pérovskite petit gap.....	154
IV.4.4. Influence de la passivation des interfaces avec le C_{60}	156
IV.4.4.1. Passivation de l'interface pérovskite grand gap et C_{60}	156
IV.4.4.2. Passivation de l'interface pérovskite petit gap et C_{60}	158
IV.5. Conclusions et Perspectives.....	160
Conclusions générales	162
Références bibliographiques	165
Annexes	191










Abréviations et symboles

2T, 3T, 4T	Deux, trois, quatre terminaux	INES	Institut national de l'énergie solaire
ALD	Dépôt par couches atomiques	IPA	Isopropanol
AM	Masse d'air	IPVF	Institut photovoltaïque d'île de France
ARC	Couche antireflet	IQE	Efficacité quantique interne
AS	Antisolvant	IOH	Oxyde d'indium hydrogéné
BAG	Boîte à gants	IPES	Spectroscopie photoélectronique inversée
BE	Energie de liaison	IR	Infrarouge
CB	Bande de Conduction	ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
CdTe	Tellure de cadmium	ITO _{rec}	Couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain dans la jonction de recombinaison
CIGS	Cuivre indium gallium selenium	IZO	Oxyde d'indium dopé au zinc
CSS	Sublimation en espace clos	JV	Courant-tension
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	LCOE	Coût de l'énergie actualisé
DRX	Diffraction des rayons X	MA	Méthylamonium
EA	Acétate d'éthyle	MEB	Microscopie électronique à balayage
EDI	Eau déionisée	MPL	Photoluminescence modulée
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	MPP	Point de puissance maximum
EL	Electroluminescence	NBG, MBG, WBG	Faible, moyenne, grande énergie de bande interdite
EMA	Approximation du milieu effectif	PCE	Efficacité de la puissance de conversion
EQE	Efficacité quantique externe	PK	Pérovskite
ETL	Couche de transport d'électrons	PK/PK	Cellule tandem toutes pérovskites
FA	Formamidinium	PL	Photoluminescence
FLP	L'épinglage des niveaux de Fermi	PV	Photovoltaïque
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluore	PVD	Dépôt physique en phase vapeur
FWHM	Largeur à mi-hauteur		
HAXPES	Spectroscopie photoélectronique par rayons X de hautes énergies		
HTL	Couche de transport de trous		

QFLS	Séparation des niveaux quasi-Fermi	TFL	Région de remplissage des pièges à charges
RI	Indice de réfraction	ToF-SIMS	Spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol
RJ	Jonction de recombinaison	TRPL	Photoluminescence en régime transitoire
SAM	Monocouche auto assemblée	UPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons ultraviolets
SCLC	Courant limité par charge d'espace	UV	Ultraviolet
Si/PK	Cellule tandem silicium et pérovskite	V	Verre
SRH	Shockley-Read-Hall	VB	Bande de Valence
TCO	Oxyde conducteur transparent	Vis	Visible
TE	Evaporation thermique	XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X
TEM	Microscopie électronique à transmission		
λ_{Eg}	Longueur d'onde équivalente à l'énergie de bande interdite	q-FF	Quasi facteur de forme
E_f	Energie de Fermi	R_{oc}	Résistance du circuit ouvert
E_g	Energie de bande interdite	R_s	Résistance série ou Résistance de feuille
E_{SECO}	Energie de coupure des électrons secondaires	R_{sh}	Résistance de courant de fuite
FF	Facteur de forme	$V_{deficit}$	Déficit en tension de circuit ouvert
h	Constante de Planck	V_{oc}	Tension de circuit ouvert
J_{ph}	Courant photogénéré	W_f	Travail de sortie
J_{sc}	Courant de court-circuit	c	Vitesse de la lumière
k	Indice de réfraction imaginaire	q	Charge élémentaire
n	Indice de réfraction réel	λ	Longueur d'onde
P_{mpp}	Puissance au point de puissance maximum	ν	Fréquence d'onde
		ϵ	Constante diélectrique

Introduction

Six des neuf limites planétaires ont déjà dépassé le seuil de non retour et vont avoir des impacts irréversibles sur l'écosystème global [1], [2], [3]. Parmi ces limites, le changement climatique est l'une des plus critiques. Les experts sont formels : il faut baisser les émissions des gaz à effet de serre, notamment du CO₂, pour limiter la hausse de la température globale et donc le changement climatique [4]. En 2021, la production d'énergie contribuait à 42 % des émissions globales de CO₂ équivalent (CO₂eq) car elle provenait à 62 % des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) [5]. Ainsi, l'utilisation des énergies renouvelables avec un faible impact carbone (6 à 45 g CO₂eq/kWh comparé aux énergies fossiles émettant 418 à 1060 g CO₂eq/kWh) permettrait de réduire les émissions de CO₂ et d'atteindre plus facilement les objectifs fixés de neutralité carbone d'ici 2050, Figure 1 [6].

									
	Eolien	Eolien en mer	Photovoltaïque	Hydraulique	Géothermie	Nucléaire	Charbon	Fioul	Gaz
Émissions de CO ₂ amont	14,1 g	15,6 g	43 g	6 g	45 g	6 g	89 g	102 g	67 g
Émissions de CO ₂ combustion	0 g	0 g	0 g	0 g	0 g	0 g	969 g	628 g	351 g
TOTAL	14,1 g	15,6 g	43 g	6 g	45 g	6 g	1060 g	730 g	418 g

ADEME, 2023

Figure 1 – Emissions en g CO₂eq/kWh en fonction de la technologie de production d'électricité.
Graphique extrait du site *Qui est vert ?*, d'après les données de l'ADEME 2023.

L'exploitation de l'énergie solaire semble être l'une des meilleures options car : (i) l'énergie est disponible indépendamment de la localisation terrestre, (ii) son exploitation est peu chère et (iii) elle a un faible impact environnemental [6], [7]. Par conséquent, les politiques mondiales et industrielles projettent une forte croissance du secteur dépassant les énergies fossiles à l'horizon 2030 [5]. La technologie de panneaux solaires utilisée commercialement est en très grande partie à base de silicium (Si). Mais en 2009, Kojima et al. démontrent le potentiel que possède la pérovskite comme semi-conducteur d'une cellule solaire [8]. Depuis, les recherches sur la pérovskite et son adaptation dans une cellule solaire ont connu une rapide croissance, Figure 2.

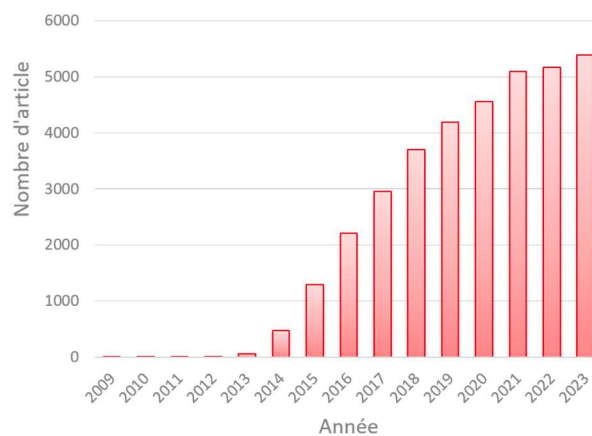


Figure 2 – Nombre d'articles obtenus sur *Web of Science* avec les mots clés : « Perovskite » et « Solar cell » en fonction de l'année de publication.

En conséquence, le record de performances des cellules solaires avec pérovskite de 26,1 %, est désormais proche du record de celles avec du silicium de 27,3 % [9], [10]. Ces valeurs de performance ont bientôt atteint la limite théorique d'une cellule simple jonction d'environ 33 % [11]. Une possibilité pour la dépasser est d'utiliser une architecture de cellule solaire tandem, c'est-à-dire une cellule où deux semi-conducteurs sont présents : un absorbant les photons de grande énergie et l'autre absorbant les photons de faible énergie. Les pertes par thermalisation sont ainsi minimisées et les rendements théoriques atteignables sont supérieurs à 40 % [12]. Le matériau pérovskite est particulièrement adapté pour ces architectures tandem car son énergie de bande interdite peut être modifiée pour former une pérovskite avec une bande interdite large (WBG) et une pérovskite avec une bande interdite étroite (NBG). Les cellules se nomment ainsi : « cellules solaires tandem toutes pérovskites ».

Cette thèse intitulée « Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites » vise à développer cette technologie au laboratoire des cellules tandem du Centre des Energies Atomiques et Alternatives (CEA) sur le campus de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES).

Cette thèse se découpe en quatre parties avec un résumé associé à chacune d'entre elle. Le premier chapitre discute des articles de la bibliographie et des principes physiques des cellules solaires, et en particulier les cellules solaires tandem toutes pérovskites et la sous-cellule NBG. La vision globale donnée durant le chapitre bibliographique vise à justifier les choix stratégiques du reste de la thèse. La seconde partie est plus concise et discute les méthodes expérimentales pour la réalisation et la caractérisation des cellules solaires. Les deux derniers chapitres détaillent les résultats expérimentaux obtenus durant la thèse. Le troisième chapitre se focalise sur la sous-cellule NBG car elle a demandé un développement complet. Ainsi, les résultats portent sur le choix d'un système de référence et sur l'optimisation pas à pas des interfaces et du volume de la pérovskite. Enfin, le dernier chapitre montre la réalisation des cellules solaires tandem toutes pérovskites et son optimisation. Le développement technologique détaille des simulations optiques pour anticiper certains paramètres expérimentaux, la réalisation d'une pérovskite WBG adéquate et une jonction de recombinaison pour relier les deux sous-cellules entre elles. Puis les optimisations obtenues sur les cellules simple jonction au cours de la thèse sont testées en architecture tandem.

Chapitre I. Bibliographie

Résumé de chapitre :

Le Chapitre I introduit le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Il développe dans la partie I.1 les principes physiques de base des cellules solaires, les technologies existantes et les technologies solaires à base de pérovskite (PK). En plus de définir et de montrer les propriétés de la PK, l'analyse bibliographique permet de choisir la composition de la PK, la technique de dépôt à la tournette pour la PK, la polarité p-i-n des cellules et l'architecture tandem superstrate.

La seconde partie I.2 s'intéresse spécifiquement à l'étude bibliographique des cellules solaires tandem toutes pérovskites (PK/PK). Les attraits pour les PK/PK et leurs applications sont développés, puis un état de l'art de la technologie est dressé. Ensuite, le choix du couple de PK, de la PK WBG et de la jonction de recombinaison sont discutés dans une dernière partie par une analyse de la bibliographie et une mise en avant des problématiques existantes.

La dernière partie I.3 se consacre à l'analyse de la PK NBG. Après l'exploration de l'état de l'art de la technologie, les spécificités de la PK NBG à base de plomb (Pb) et d'étain (Sn) sont mises en avant, notamment sur l'impact de l'ajout de l'étain sur les propriétés de la PK et sa stabilité. Finalement, des optimisations intéressantes de la littérature sont discutées : l'ajout d'additifs avec une proposition de leur classification selon leur groupement chimique, la modification des couches de transport, les traitements de surface et l'optimisation du courant photogénéré.

En 2009 la première cellule solaire à base de pérovskite (PK) a vu le jour et a montré son potentiel avec un rendement initial de 3,8 % [8]. Depuis, un fort engouement pour cette technologie est recensé. Le domaine avance à grande vitesse avec un foisonnement d'articles sur des modifications de systèmes à première vue similaires mais qui comportent de nombreuses subtilités. Ainsi, il est nécessaire de réaliser une étude bibliographique approfondie du sujet avant de vouloir sélectionner un système de référence.

Par la suite, les mécanismes basiques de l'effet photoélectrique, les cellules solaires existantes et les spécificités des cellules solaires à base de pérovskite sont détaillés. Puis la technologie de cellules solaires tandem toutes pérovskites à travers ses intérêts, ses problématiques, ses mécanismes et ses optimisations, est discutée. Enfin, une troisième partie détaille l'analyse de la sous-cellule absorbant les photons de faible énergie.

I.1. Comment fonctionnent et quelles sont les technologies solaires existantes ?

Les mécanismes permettant la conversion de la lumière en électricité grâce aux cellules solaires sont expliqués dans cette première partie. Puis une présentation des différentes cellules solaires existantes est faite pour finalement se focaliser sur les technologies solaires à base de matériau de type pérovskite.

1.1.1. Concepts des cellules solaires

Le panneau photovoltaïque (PV) est un assemblage de plusieurs cellules solaires. Elles sont le cœur du panneau PV car ce sont elles qui absorbent les photons qui composent la lumière et les convertissent en électricité. Elles sont présentes en plusieurs exemplaires et connectées entre elles pour former des modules communément appelés panneaux solaires.

Une cellule solaire se compose de plusieurs couches de matières empilées les unes sur les autres. Parmi ces couches, une est présente peu importe la technologie de cellule solaire : l'absorbeur. Cette couche est un matériau semi-conducteur qui est à l'origine de l'effet photovoltaïque.

Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ arrive sur le matériau semi-conducteur, il est absorbé si son énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau, E_g , Figure 3 (a). Lors de cette absorption, l'énergie du photon est transmise à un électron de la bande de valence (VB) ce qui lui permet d'atteindre un état énergétique de la bande de conduction (CB) et laisse un état inoccupé chargé positivement dans la bande de valence : le trou. L'exciton est la paire électron-trou créée à la suite de l'excitation de l'électron. L'exciton possède une énergie de liaison due aux forces de Coulomb. Si un apport énergétique brise cette interaction, alors les charges sont indépendantes l'une de l'autre et sont considérées comme des charges libres. Elles se nomment : charges photogénérées.

Au sein de la cellule solaire, il existe un champ électrique interne créé par une région à potentiel négatif (n) et une autre à potentiel électrique positif (p). Ainsi, les charges photogénérées sont soumises aux champs électriques internes et repoussées vers les régions n pour les électrons et les régions p pour les trous, Figure 3 (a). Puis elles sont collectées aux extrémités de la cellule solaire pour être injectées dans un système électrique. Le mouvement de ces charges crée un courant au sein de la cellule solaire. Ce phénomène s'appelle « l'effet photovoltaïque » et fut découvert par Edmond Becquerel en 1839 [13].

La cellule solaire est donc la superposition d'un semi-conducteur avec des couches additionnelles et le tout permet de générer un effet photovoltaïque. Une fois connectée, la cellule solaire délivre un courant, une tension et donc une puissance en sortie. Pour la caractériser, la courbe courant-tension (JV) est tracée Figure 3 (b). Le rapport entre le point de puissance maximum, P_{mpp} , sur la puissance lumineuse incidente permet d'obtenir l'efficacité de puissance de conversion (« power conversion efficiency » - PCE) de la cellule solaire. Le courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF) sont des paramètres additionnels pour mieux caractériser la cellule et seront couramment utilisés par la suite.

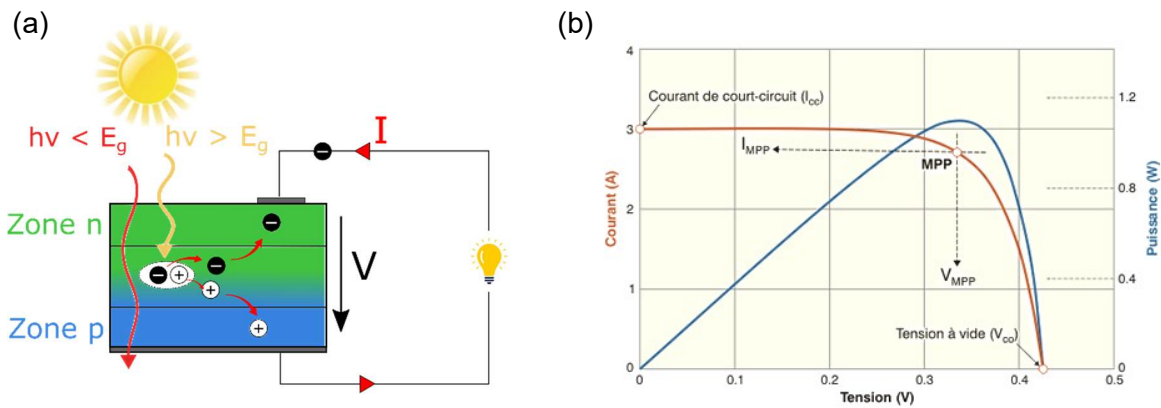


Figure 3 – (a) Schéma simplifié du fonctionnement d'une cellule solaire. L'ellipse pointillée symbolise l'exciton avec un électron (-) et un trou (+), les flèches rouges les mouvements des charges photogénérées, le sens du courant est selon le mouvement des électrons. (b) Courbe courant-tension, courbe de puissance et annotations des paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire, Figure issue de *energieplus-lesite.be*.

La limite de PCE pour une cellule solaire simple jonction a été déterminée par Shockley et Queisser en 1961 en fonction de E_g , [14]. Elle vaut 33,7 % pour une cellule simple jonction avec un semi-conducteur où E_g vaut 1,34 eV, pour le spectre solaire AM 1.5G et une température de cellule de 25 °C, [11].

Les pertes principales d'une cellule solaire viennent de la non absorption des photons incidents qui ont une énergie plus faible que E_g et de la thermalisation des photons de hautes énergies. La thermalisation est le phénomène de dissipation énergétique par voie thermique lorsqu'un électron est situé sur un état électronique plus haut que E_{CB} , généralement par émission d'un phonon. Ces pertes sont ajustables en fonction de l'énergie E_g du semi-conducteur choisi.

A ces pertes s'ajoutent : les réflexions en surface et aux interfaces de la lumière, l'absorption parasite des photons par les autres couches de la cellule et les recombinaisons non radiatives au sein de la cellule. On nomme recombinaisons non radiatives tous les mécanismes de recombinaisons des charges qui n'émettent pas de photons. Ils peuvent se classer en deux catégories [15] :

- Les recombinaisons de Shockley-Read-Hall (SRH) [16], [17] : un défaut énergétique présent entre les niveaux E_{VB} et E_{CB} capture un électron de la bande de conduction puis un trou de la bande de valence. Ces défauts peuvent venir de liaisons pendantes, de lacunes, d'éléments interstitiels ou autres, modifiant localement les états énergétiques du matériau. La qualité du matériau semi-conducteur ainsi que les interfaces jouent beaucoup sur la quantité de défauts. On parle de défauts de surface lorsque l'énergie du défaut est proche d'une bande énergétique et de défauts profonds lorsque l'énergie se situe entre les deux bandes. Les défauts profonds ont plus d'impact sur les recombinaisons non radiatives car ils ont une plus grande probabilité de capture des charges libres.
- Les recombinaisons Auger [18] : l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou excite une autre charge qui thermalise par la suite en émettant un phonon. Les recombinaisons Auger sont plus importantes lorsqu'il y a une forte concentration

de charges. Cela arrive pour les matériaux fortement dopés¹ ou à grande puissance incidente comme le solaire concentré.

L'optimisation des cellules solaires vise à minimiser les pertes décrites précédemment pour maximiser l'effet photovoltaïque et donc générer le maximum de courant.

1.1.2. Technologies photovoltaïques existantes

La technologie photovoltaïque dominant le marché mondial du PV est basée sur le semi-conducteur silicium (Si), Figure 4 [19]. Elle est la technologie la plus mature et possède plusieurs dérivés de cellules à base de Si poly- ou monocristallin. Il y a par exemple les technologies PERC, hétérojonction, TOPCon, etc. [20]. Les prévisions montrent une augmentation très forte des cellules TOPCon au détriment de la technologie PERC actuellement majoritaire [21]. Le record de rendement est atteint avec une cellule à hétérojonction de Si et vaut 27,3 %, Figure 5 [9].

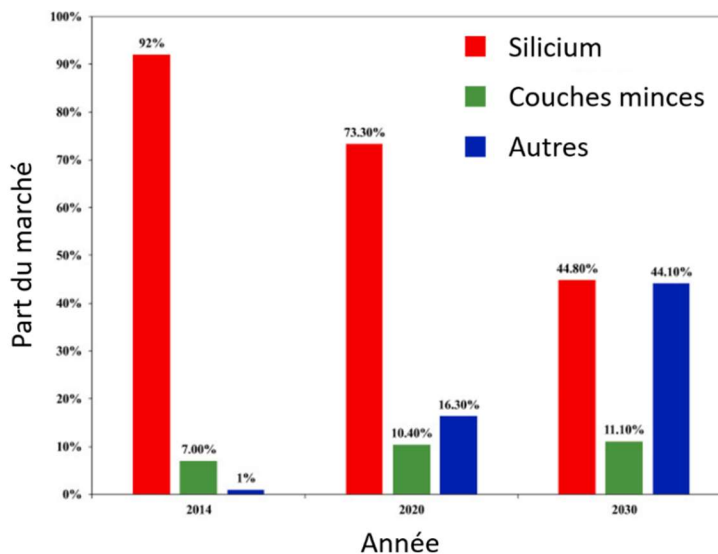


Figure 4 – Part de marché global des différentes technologies solaires en fonction de l'année. La part de marché « Couches minces » comporte les technologies CdTe, CIGS, Organique, PK et la part « Autres » comporte les cellules III-V et multi-jonctions. Figure adaptée de Chowdhury et al. 2020.

En parallèle, les matériaux de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique des éléments sont utilisés en combinaison pour former des absorbeurs PV, dit III-V. Cette technologie est principalement utilisée dans les applications de niche où il est nécessaire d'avoir une forte densité de puissance, notamment le spatial. Les cellules à base de gallium et d'arsenic (GaAs) détiennent le record de la meilleure cellule simple jonction toutes technologies confondues à 29,1 %, Figure 5 [22].

Il y a aussi des technologies avec des absorbeurs des colonnes II et VI du tableau périodique des éléments. L'une d'entre elles, à base de tellure de cadmium (CdTe) est commercialisée en mettant l'accent sur leur stabilité. Le meilleur rendement de cellule CdTe est de 22,1 %, Figure 5 [23].

¹ On parle de matériaux semi-conducteurs dopés lorsqu'il y a un déséquilibre des charges électrons et trous. Ce déséquilibre est introduit de manière intentionnelle ou non par des impuretés ou des atomes extérieurs au matériau. Le dopage favorise la conduction électrique d'un des deux types de charge.

Une autre technologie mélange plusieurs éléments pour former des absorbeurs à base de Cuivre, Indium, Gallium et Selenium, dit CIGS. Elle a été commercialisée mais n'a pas réussi à être suffisamment compétitive vis-à-vis du Si et s'est donc progressivement retirée du marché. Elle reste toutefois étudiée en laboratoire. Le rendement record d'une cellule CIGS est de 23,6 %, Figure 5 [24].

Il est aussi possible d'utiliser des molécules organiques comme absorbeur dans une cellule solaire. Les mécanismes sont légèrement différents du cas classique d'un semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique comme le Si ou le Ge et utilisent un couple de molécules dopées appelé donneur-accepteur. La technologie est commercialisée pour certains secteurs spécifiques avec des contraintes de flexibilité et de légèreté. Le record en cellule simple jonction est de 19,7 %, Figure 5 [25].

Enfin, la dernière grande famille de technologie PV est à base d'absorbeur pérovskite et fait l'objet de la prochaine partie.

Quelques autres types de cellules solaires existent comme les cellules solaires à pigment photosensible, à base d'autres chalcogénures (CZTS/CZTSe – cuivre zinc étain sulfides/sélénium) ou à base de Si amorphe. Les records de performances sont suivis dans les tables de Green, [10].

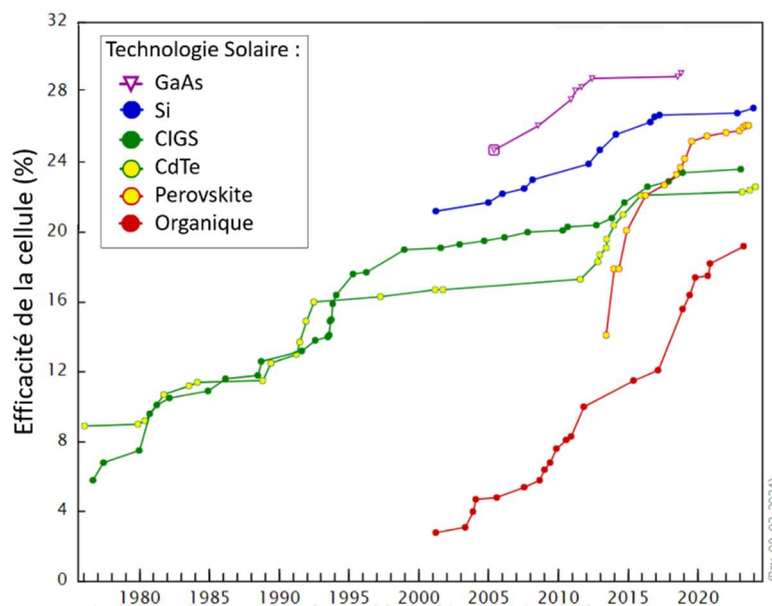


Figure 5 – Evolution des performances des cellules solaires simple jonction en fonction du temps pour plusieurs technologies solaires. Figure modifiée du *Best Research-Cell Efficiency chart*, NREL, 2024.

1.1.3. Technologies photovoltaïques à base de matériau pérovskite halogéné

Originellement, l'allemand Gustav Rose décrit le minéral titanate de calcium (CaTiO_3) et le nomme pérovskite en 1839 en référence au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Puis en 1926, Victor Goldschmidt décrit les propriétés cristallographiques remarquables de la pérovskite. Par la suite, la pérovskite est définie comme une famille de matériaux polycristallins de formule chimique ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion. Mais ce n'est que depuis 2009 que la première pérovskite halogénée a été utilisée comme absorbeur de cellule solaire [8]. A partir de là, il y a un engouement très fort pour le matériau et il est utilisé pour

diverses applications : des cellules solaires [26], [27], des photodétecteurs [28], [29], [30], [31], photodiodes [32], émetteurs de photon unique [33], [34], communications optiques [35], capteur de photons polarisés [36], nano capteurs ultraviolets [37], etc.

Par la suite, les propriétés, les compositions, les méthodes de fabrication et les architectures des pérovskites sont détaillées.

I.1.3.1. Attraits, intérêts et enjeux

La famille des matériaux pérovskites halogénés possède des propriétés très intéressantes pour des applications photovoltaïques de par :

- Son énergie de bande interdite directe et ajustable entre 1,2 eV et 3,6 eV en jouant sur sa composition [38], [39].
- Son coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [40].
- Le temps de vie des charges photogénérées supérieur à 20 μs pour les couches de haute qualité [41].
- La longueur de diffusion des charges supérieure à 1 μm pour des couches polycristallines [42], [43], [44] ou à 125 μm pour des monocristaux [45].
- Sa tolérance aux défauts [46], [47], [48]. La V_{oc} de la cellule est peu impactée par la densité de défauts estimée entre 10^{10} cm^{-3} pour un monocristal [45] à 10^{16} cm^{-3} pour une couche polycristalline [49].
- La faible énergie de liaison de l'exciton estimée inférieure à 55 meV [50].

Néanmoins, le matériau se dégrade de bien des manières [51], [52] : humidité, chaleur, lumière, vide, oxygène, etc. C'est pourquoi l'amélioration de la stabilité est l'enjeu majeur de la technologie actuellement.

La pérovskite peut s'appuyer sur son intégration en cellule multi jonctions [53], son faible cout de production [54], [55], son bilan carbone réduit [56] pour être commercialement viable. De par son adaptabilité sur substrat flexible [57], son faible poids [58] et sa résistance aux radiations cosmiques [59], la technologie pérovskite a aussi la possibilité de cibler une plus grande plage de secteurs d'application comme le spatial [60], le photovoltaïque intégré dans les bâtiments [61], le photovoltaïque intérieur [62], la mobilité [63], etc.

Bien qu'il reste de nombreux défis, cette technologie est développée partout dans le monde et des industriels majeurs du photovoltaïque commencent à l'industrialiser [64].

I.1.3.2. La composition des pérovskites

Comme énoncé précédemment la pérovskite est une famille de matériaux de formule ABX_3 . Par la suite, l'étude se limite aux pérovskites halogénées 3D et le mot pérovskite sera utilisé pour désigner ces matériaux spécifiquement ². Selon le choix des éléments des sites A, B et X, les propriétés de la pérovskite halogénée peuvent grandement varier. Les éléments possibles sont :

² En plus des pérovskites minérales, il existe des familles de pérovskite halogénée 2D et 1D comme les PK Ruddlesden-Popper (RP) ou Dion-Jacobson (DJ) qui ne sont pas détaillées dans la suite [39].

- Pour le cation A : CH_3NH_3^+ – méthylammonium (MA^+), $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2^+$ – formamidinium (FA^+), césium (Cs^+), rubidium (Rb^+), potassium (K^+).
- Pour le cation B : plomb (Pb^{2+}), étain (Sn^{2+}), germanium (Ge^{2+}).
- Pour l'anion X : iode (I^-), brome (Br^-), chlore (Cl^-).

Les éléments listés précédemment sont seulement les plus couramment utilisés actuellement.

Les pérovskites sont polycristallines et leur structure est montrée Figure 6 [65]. La maille est généralement pseudo cubique où les cations métalliques B aux coins du pseudo cube forment un octaèdre, BX_6 , avec les halogènes environnant. En fonction de sa composition et de la rotation des octaèdres, la pérovskite peut avoir une phase cubique, tétragonale ou orthorhombique appartenant aux groupes d'espace, $\text{Pm}3\text{m}$, $\text{P}4\text{mm}$, $\text{I}4/\text{mcm}$, pnma , $\text{Amm}2$, etc. [66], [67].

La famille des pérovskites peut être séparée en deux sous-groupes : les pérovskites inorganiques et les pérovskites hybrides. La différence entre ces groupes est que les pérovskites hybrides utilisent des cations organiques sur le site A (FA , MA , ...). Généralement, les pérovskites inorganiques sont moins performantes mais plus stables [68]. Dans cette thèse, seules les pérovskites hybrides sont étudiées car ce sont les pérovskites qui ont montré les meilleurs rendements à l'heure actuelle [68].

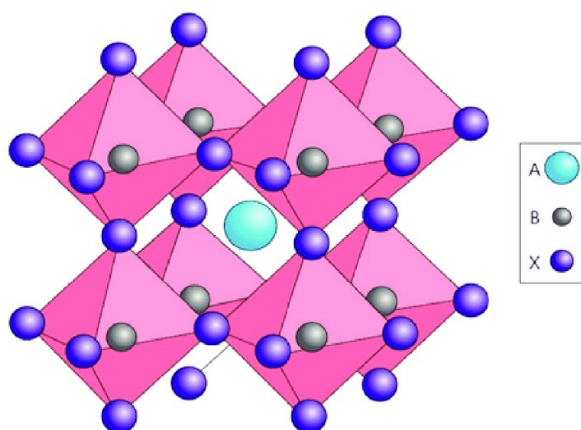


Figure 6 – Structure de la pérovskite halogénée 3D issue de l'article de Pham et al.

I.1.3.3. Les méthodes de dépôts de la pérovskite

Il existe plusieurs manières de déposer la pérovskite et elles peuvent se classer en trois catégories [69], [70] : (i) les dépôts par voies solvants, (ii) les dépôts par voies physiques et (iii) les dépôts hybrides.

Le dépôt par voie solvant à la tournette est la manière de déposer la plus commune en laboratoire car elle a l'avantage d'être facile d'accès, rapide et de donner une bonne homogénéité de couche [71], [72], [73]. Le principe est de faire tourner très rapidement l'échantillon pour étaler par force centrifuge le liquide en surface. Pour la pérovskite, durant la rotation de l'échantillon, un anti-solvant est ajouté dans le but de chasser le solvant et d'amorcer la cristallisation. Ainsi, la couche cristallise de manière homogène. Le choix de l'antisolvant, le moment, le volume et la vitesse d'injection sont des paramètres importants [74]. Il est aussi possible d'utiliser un gaz à la place d'un antisolvant [75], [76]. Enfin, pour

chasser les solvants résiduels et faire croître la couche de PK, un recuit thermique est effectué. Ce recuit peut s'effectuer sous atmosphère air [77], inerte [74], saturée en solvants [78], sous vide [79], etc. Toutes craquelures, rayures, inhomogénéité d'aspects, vaguelettes peuvent avoir un impact sur les performances des cellules par la suite [71], [80]. Cette technique est toutefois restreinte à des applications de recherche en laboratoire car elle n'est pas compatible à une mise à l'échelle industrielle de par sa faible cadence de production.

D'autres techniques par voie solvant existent et n'ont pas ce défaut comme le couchage à lame (« blade coating ») [81], [82], [83] ou la machine à enduction (« sloat die »).

Néanmoins, toutes ces techniques par voie solvant ont le défaut de former des couches non conformes au substrat. Dans le cas des multi jonctions texturées avec le silicium cela peut être critique [84]. Par conséquent, des méthodes de dépôts par voie physique ou voie hybride sont utilisées. Elles ont l'avantage de fournir un contrôle plus fin de l'épaisseur et de faire des couches conformes. Par contre, les dépôts sont plus longs et plus énergivores. Parmi les dépôts par voie physique existants il y a : l'évaporation thermique (TE) [85], [86] ou la sublimation en espace clos (CSS) [87]. La méthode par voie hybride consiste à coupler deux méthodes différentes qui sont très souvent voie physique puis voie solvant, Figure 7. En général, une matrice inorganique poreuse est déposée par voie physique puis une injection des sels organiques se fait par voie solvant [88]. L'intérêt est de limiter la dégradation des composants organiques lors de la chauffe des précurseurs par voie physique.

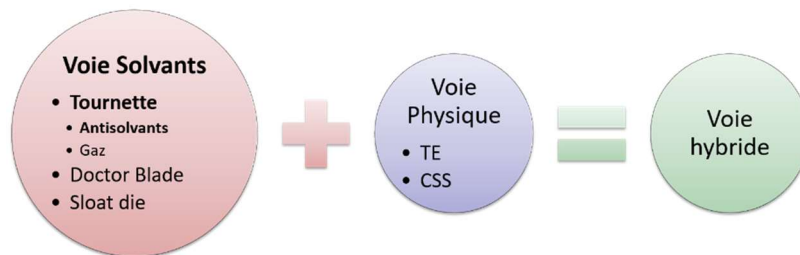


Figure 7 – Listes non exhaustives de méthodes de dépôt possibles pour la PK.

Au final, le choix de la méthode de fabrication de la couche pérovskite impacte directement la croissance et donc les propriétés de la cellule solaire par la suite. De plus, en vu d'applications commerciales, il faut aussi prendre en compte la mise à l'échelle, le coût de fabrication et l'impact environnemental. Dans cette thèse de développement de premières cellules solaires tandem toutes pérovskites au laboratoire, les dépôts seront réalisés à la tournette.

1.1.3.4. Architectures existantes

Le fonctionnement des cellules solaires expliqué dans la partie 1.1.1 se veut général pour regrouper toutes les technologies de cellule solaire existante. Néanmoins, des spécificités sont présentes pour chaque technologie et en particulier celle à base de pérovskite.

Le champ interne à une cellule solaire pérovskite est généré par l'ajout de part et d'autre de l'absorbeur PK de couches fortement dopées n ou p. Elles sont appelées couches de transport d'électrons/de trous (ETL/HTL). L'énergie de la bande de conduction de l'ETL est légèrement en dessous de E_{CB} de la PK ce qui crée un gradient énergétique favorable à l'extraction des électrons. De plus, E_{VB} de l'ETL est bien plus profonde que E_{VB} de la PK et donc une barrière de potentiel est présente pour empêcher le transfert des trous, Figure 8. C'est le même mécanisme pour la collecte des trous mais avec un gradient énergétique favorable sur E_{VB} et une barrière de potentiel sur E_{CB} . Les charges sont ensuite récupérées par les électrodes.

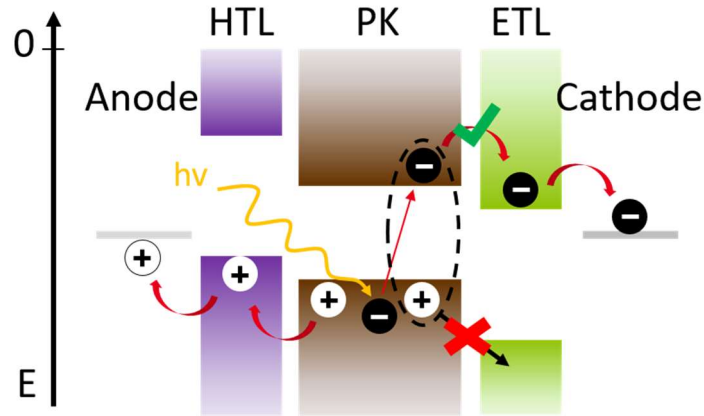


Figure 8 – Schéma du diagramme énergétique d'une cellule simple jonction PK en configuration p-i-n superstrate. Un photon du côté anode ($h\nu$) est envoyé sur la PK qui photogénère un exciton (ellipse pointillée). Les charges se séparent et les électrons (-) transitent sur la bande de conduction de l'ETL puis à l'anode. Les trous (+) sont bloqués par la barrière de potentiel entre la PK et l'ETL. Inversement, les trous transitent vers l'anode via le HTL et les électrons sont bloqués à l'interface (HTL/PK).

Il existe deux polarisations pour une cellule simple jonction : les cellules n-i-p ou p-i-n selon le sens du courant relatif au substrat [89]. La cellule a une polarisation n-i-p (p-i-n) si la première couche déposée sur l'électrode du substrat est un ETL (un HTL), avec i pour intrinsèque désignant l'absorbeur PK ³, Figure 9. Ensuite, le sens d'illumination doit être défini. Si l'illumination est du côté substrat l'orientation est superstrate et si c'est l'inverse l'orientation est substrat, Figure 9.

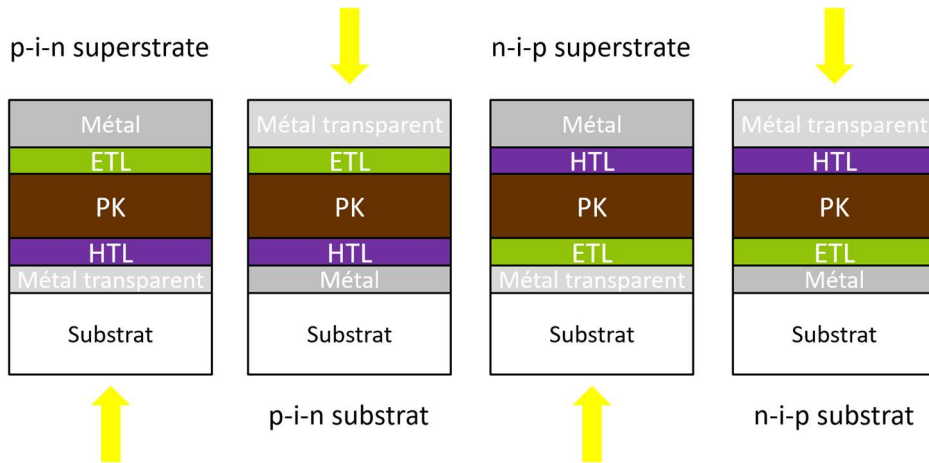


Figure 9 – Schéma de la polarisation et de l'orientation des cellules solaires simple jonction pérovskite.

La configuration utilisée a un impact sur le choix des couches car (i) les procédés doivent être compatibles avec l'empilement sur lequel la dernière couche est déposée, (ii) les alignements énergétiques aux interfaces doivent être favorables aux transferts des charges, (iii) les couches autres que la PK, doivent transmettre le plus possible la lumière incidente, (iv) la

³ Le dopage de la PK peut varier en fonction de la composition et des additifs utilisés. Il est donc rarement intrinsèque mais par simplicité la dénomination n-i-p/p-i-n est gardée peu importe son dopage réel.

dernière couche doit promouvoir une croissance adéquate du prochain dépôt, (v) les couches supérieures peuvent être utilisées pour protéger les couches sous-jacentes.

L'orientation superstrate est la plus développée en cellule simple jonction dans la littérature avec les deux polarisations possibles pour des raisons de simplicité de fabrication. Le record de performance actuel en simple jonction est de 26,1 % en configuration p-i-n superstrate [10].

Une stratégie pour aller vers de plus hauts rendements est d'utiliser des architectures multi jonctions. Le concept est de collecter la lumière à l'aide de plusieurs absorbeurs simultanément pour minimiser les pertes par thermalisation. L'absorbeur avec l'énergie de bande interdite la plus grande est face au rayon incident. Elle récupère les photons de hautes énergies et laisse passer les photons en dessous de son énergie de bande interdite, ainsi le second absorbeur peut récupérer ces photons et laisser passer les photons en dessous de son énergie de bande interdite, etc. L'ordre des absorbeurs vis-à-vis de la lumière incidente est donc en fonction de leur énergie de bande interdite. Une illustration est montrée Figure 10. La cellule solaire se nomme tandem lorsque deux absorbeurs sont utilisés, triple jonctions avec trois absorbeurs, quatre jonctions avec quatre absorbeurs, etc. De cette manière, les limites théoriques d'une cellule tandem sous une irradiation d'un soleil avec le bon couple de E_g sont supérieures à 40 % [12]. En imaginant une cellule avec une infinité de jonctions sous une irradiation solaire concentrée, le rendement maximum atteignable est de 86 % [90]. Expérimentalement, le plus haut rendement atteint pour une cellule solaire a été obtenu avec quatre jonctions III-V sous concentration solaire et vaut 47,6 % [91].

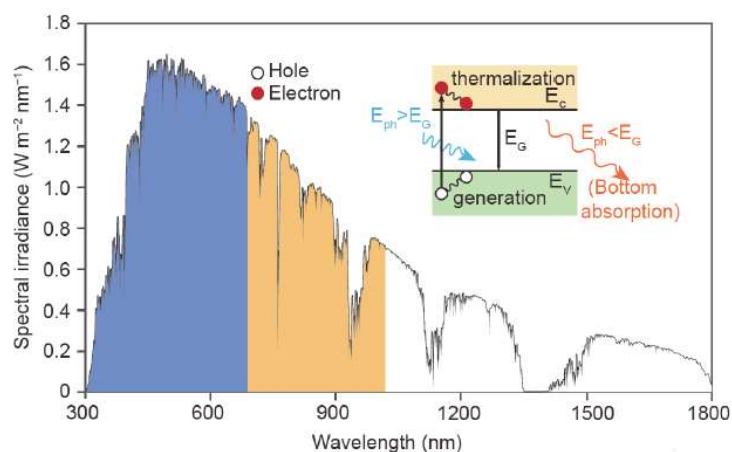


Figure 10 – Spectre solaire AM 1.5G avec répartition spectrale de la plage d'absorption de deux sous-cellules d'une cellule solaire tandem. L'insert montre le schéma de photogénération de la sous-cellule avec E_g le plus élevé. L'aire bleue représente l'absorption de la PK WBG et l'aire orange l'absorption de la PK NBG. Figure issue de l'article de Wen et Tan.

Comme précédemment expliqué, il est possible de combiner les différents absorbeurs présentés dans la partie I.1.2 pour former des cellules multi-jonctions. Pour combiner efficacement deux absorbeurs entre eux, il est nécessaire d'avoir un couple d'énergie de bande interdite optimal, voir I.2.3. C'est pourquoi l'énergie de bande interdite ajustable des matériaux pérovskites est une propriété aussi intéressante pour les cellules tandem ou multi jonctions. Ainsi, il existe des cellules tandem pérovskite/silicium (PK/Si) [92], [93], pérovskite/pérovskite (PK/PK) [12], [94], [95], pérovskite/organique [96], pérovskite/CIGS [97], [98], des cellules triples jonctions pérovskite/pérovskite/silicium (PK/PK/Si) [99] et toutes pérovskites (PK/PK/PK) [100]. Les recherches actuelles se focalisent principalement sur les cellules tandem PK/Si car la filière industrielle du silicium est déjà implantée, que les cellules

peuvent ainsi atteindre de haut rendement et avoir un coût de l'énergie actualisé (LCOE) réduit. Cette technologie détient le record de performance parmi les autres cellules tandem à base de pérovskites existantes, à 34,6 % [101]. Néanmoins, les coûts de production [54], l'impact environnemental [56], les hauts rendements atteignables [12] et l'adaptabilité sur substrat flexible [102], [103], [104], [105], poussent à développer la technologie des cellules PK/PK (voir I.2.1).

Il existe plusieurs possibilités pour connecter une cellule tandem : deux, trois ou quatre terminaux, Figure 11 [89]. A deux terminaux (2T), les sous-cellules sont fabriquées l'une sur l'autre et connectées physiquement entre elles par une jonction de recombinaison, Figure 11 (c). Seuls deux contacts sont pris de part et d'autre de la cellule tandem, les sous-cellules sont donc connectées en série. Selon les lois de Kirchhoff, cela implique une limitation du courant par une des sous-cellules et une addition des tensions des deux sous-cellules. A quatre terminaux (4T), les sous-cellules sont posées l'une sur l'autre et ont leurs propres contacts (2 par sous-cellules), Figure 11 (b). Il n'y a donc plus de limitation du courant mais seulement une filtration lumineuse par la première sous-cellule. Enfin, à trois terminaux (3T), les sous-cellules sont fabriquées l'une sur l'autre mais l'une des deux extrémités de la cellule tandem possède deux contacts, Figure 11 (a). Cela permet de s'affranchir des limites d'une connexion en série comme en 2T mais la complexité de réalisation des cellules rend cette configuration très peu explorée [106], [107]. Son intégration en module est aussi plus complexe que les autres configurations [108].

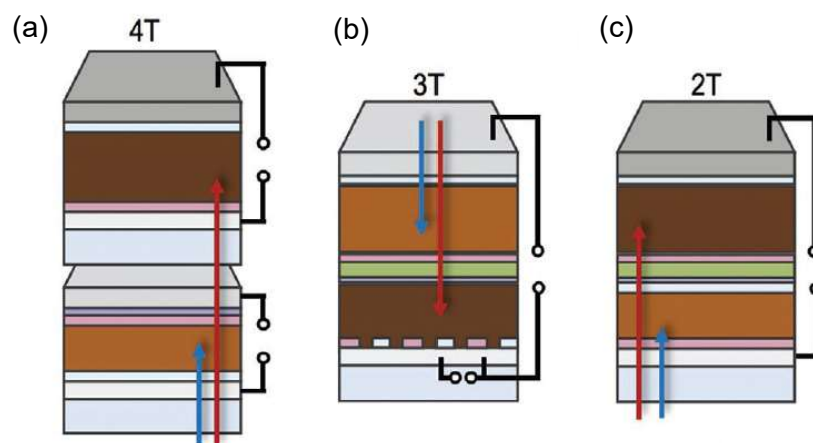


Figure 11 – Schéma des assemblages de cellule tandem à (a) quatre terminaux (4T), trois terminaux (3T) et deux terminaux (2T). Figure issue de l'article de Moot et al.

Les cellules 4T ont l'avantage de ne pas être limitées par les performances d'une des deux sous-cellules, d'avoir moins de restrictions sur le couple d' E_g des absorbeurs, ce qui permet d'obtenir rapidement de haut rendement [109], [110], [111], [112], [113]. Cependant, les connectiques additionnelles, la complexité des connexions entre cellules et les coûts potentiels d'installation en module PV supplémentaires rendent la technologie moins attrayante financièrement vis-à-vis des cellules 2T. De plus, le gain de rendement en 4T vis-à-vis du 2T peut être limité par des absorptions parasites plus importantes en 4T.

Enfin, les cellules 2T sont les cellules les plus étudiées. Elles ont l'avantage de consommer moins de matériaux et d'être faciles d'intégration en module. Néanmoins, en plus des problématiques précédemment énoncées, elles sont plus difficiles à produire car elles

nécessitent une jonction de recombinaison qui ne doit pas limiter les performances. La suite se focalise sur l'étude des cellules tandem PK/PK p-i-n superstrate 2T spécifiquement.

I.2. Les cellules solaires tandem toutes pérovskites à deux terminaux

Cette partie parle spécifiquement des cellules solaires tandem à deux terminaux, polarisées p-i-n orientées superstrate, voir I.1.3.4. La technologie est introduite par son intérêt et ses potentielles applications, puis l'état de l'art et les points clés technologiques sont développés. Ensuite, les propriétés des cellules PK/PK sont discutées en se focalisant sur la sous-cellule à grande énergie de bande interdite et la jonction de recombinaison. La sous-cellule à faible énergie de bande interdite fait l'objet de la partie I.3. Enfin, des stratégies d'optimisations sont abordées.

I.2.1. Les intérêts et potentielles applications

Les cellules PK/PK permettent d'obtenir de hauts rendements de conversion énergétique et de dépasser la limite théorique des cellules simple jonction (> 30 %). Ce qui la différencie des autres technologies de cellule tandem est qu'elle couple les propriétés suivantes :

- C'est une technologie dite de couches minces, ce qui permet d'adapter les cellules sur des substrats flexibles et donc d'obtenir des cellules légères [58], [102]. Par conséquent, d'un point de vue pratique, il est possible d'utiliser des procédés rouleau à rouleau à haute cadence de fabrication, diminuer les dépenses de transport des cellules/modules et diminuer le coût des substrats (verre plus cher que le plastique). Aussi, la mise à l'échelle module d'une technologie couches minces nécessite simplement des gravures lasers lors de la fabrication des couches [114], [115], [116]. Ainsi, un module avec des cellules PK/PK peut se faire sans ajout de connectiques extérieures contrairement à un module avec des cellules Si/PK qui utilise des rubans d'interconnexion. En plus du gain de temps et de matériaux, cela permet aussi de mieux optimiser la surface.
- Sa fabrication se fait à basse température (< 100 °C) et diminue son coût de production et son impact environnemental [54], [56].
- Son couple optimal d'énergie de bande interdite lui permet d'obtenir de hautes tensions de sortie (> 2 V), voir I.2.3 [94].
- Elle possède les propriétés de la PK résumées dans la partie I.1.3.1. Notamment, leur nature tolérante aux défauts leur permet de délivrer de hautes tensions malgré une faible intensité lumineuse (1,25 V sous 1000 lx) et l'énergie de bande interdite ajustable peut favoriser l'absorption/la transmission selon une plage de longueur d'onde donnée [62].

Ces propriétés rendent la technologie particulièrement attrayante pour les domaines du spatial [60], de l'intégration bâtiment [61], la mobilité [63], etc.

Il est aussi envisageable de coupler les cellules PK/PK à la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau directement à l'échelle de l'empilement [117]. Cela permet encore une fois de s'affranchir de connectiques reliant un module solaire à un module d'électrolyse. Toutefois, s'il y a une défaillance, le fonctionnement de l'entièreté du système est compromis.

Néanmoins, la technologie de cellules PK/PK est actuellement limitée par la faible stabilité du matériau PK et nécessite des études supplémentaires pour la rendre viable commercialement.

De plus, la présence de plomb dans la PK ajoute des problématiques supplémentaires de contaminations environnementales ou de santé humaine. Des alternatives à base de Sn, Ge ou Ag sont étudiées mais elles sont peu performantes pour le moment [118], [119].

Toutes ces raisons poussent à développer la technologie tandem PK/PK.

1.2.2. Etat de l'art des cellules solaires tandem toutes pérovskites à deux terminaux

La première cellule tandem PK/PK est réalisée en 2016 par Jiang et al. à l'aide de deux absorbeurs identiques MAPbI_3 et délivrait 7 % [120]. A partir de là, les performances ont rapidement progressé pour atteindre le record actuel de 29,1 % détenue par l'équipe de Hairen Tan [10] en 2023. Jusqu'en 2022, l'évolution des performances des cellules PK/PK est principalement corrélée à l'évolution de la sous-cellule à faible E_g (NBG) à base de Pb et de Sn, Figure 12 (a). En 2019, l'introduction d'une couche de SnO_2 fabriquée par ALD dans la jonction de recombinaison permet une meilleure protection de la sous-cellule à grand E_g (WBG) et donc de meilleures performances. Ensuite, la PK NBG est progressivement passivée de ses défauts en jouant sur la qualité de son volume et de ses interfaces. Enfin, depuis deux ans environ, un effort soutenu est maintenu pour passiver l'interface PK WBG/ETL et réduire le déficit en V_{oc} , c'est-à-dire l'écart entre le V_{oc} obtenu et E_g . Un récapitulatif non exhaustif des cellules records PK/PK avec annotations des architectures utilisées est présenté Tableau annexe 1. Trois pistes d'amélioration de la tandem PK/PK peuvent être citées : (i) la sous-cellule NBG, (ii) la jonction de recombinaison et (iii) la sous-cellule WBG. Les détails sur la sous-cellule NBG font l'objet de la partie 1.3, les autres points sont abordés dans la suite de cette partie sur les tandem PK/PK.

A noter que tous les records sont faits sur des cellules de petite taille ($< 1 \text{ cm}^2$), Figure 12 (b). Lorsque la taille des cellules augmente, les performances chutent à un taux de $1,4 \times 10^{-2} \text{ \%}.\text{cm}^{-2}$, soit 82 et 3,5 fois plus vite que les cellules à base de Si ($1,7 \times 10^{-4} \text{ \%}.\text{cm}^{-2}$) et à base de couche mince ($4 \times 10^{-3} \text{ \%}.\text{cm}^{-2}$) [121]. L'origine de ce phénomène est potentiellement liée à la technique de dépôt à la tournette utilisée pour les petites cellules. Lorsque les tailles d'échantillons augmentent, l'homogénéité des couches via un dépôt à la tournette diminue ce qui impacte les performances. Cette interprétation est néanmoins limitée et a besoin d'études complémentaires pour comprendre l'entièreté des mécanismes.

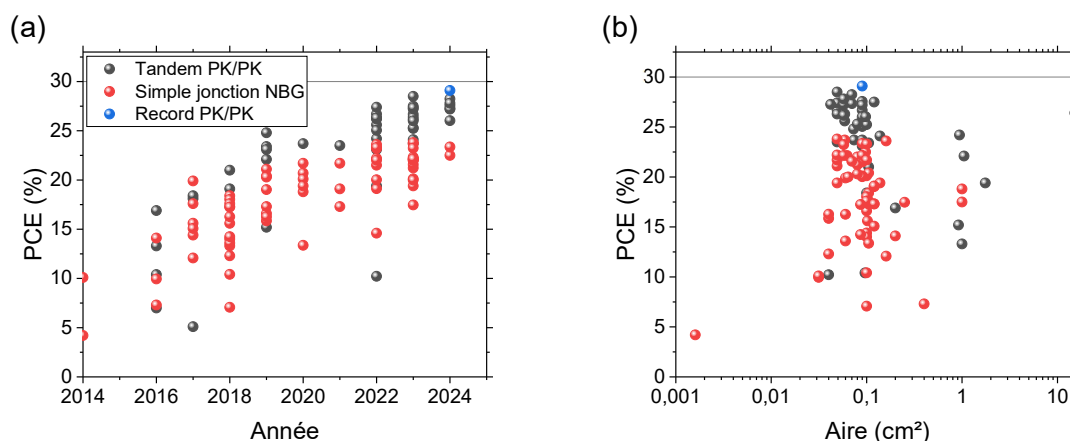


Figure 12 –Rendement des cellules PK/PK (noir) et simple jonction NBG (rouge) en fonction (a) de l'année et (b) de la taille des cellules. Les données sont issues des Tableau annexe 1 et Tableau annexe 2.

Les prochaines étapes majeures nécessaires pour que la technologie soit viable sont de stabiliser la pérovskite et de mettre à l'échelle industrielle les procédés de fabrication. L'optimisation des paramètres PV est aussi un enjeu continu.

1.2.3. Le choix du couple de pérovskites

Dans une cellule solaire tandem, le choix du couple d'absorbeurs et notamment de leur énergie de bande interdite impacte le rendement théorique maximum atteignable pour le dispositif, Figure 13, [12]. Comme E_g est ajustable pour la PK, il est possible de choisir la meilleure configuration possible. Le maximum théorique de rendement pour une cellule tandem est atteint avec un des absorbeurs à E_g inférieure à 1,1 eV. Néanmoins, l'énergie de bande interdite la plus faible pour une PK 3D halogénée est limitée à 1,2 eV, voir 1.3.2. Elle est donc choisie et nommée PK NBG. Le second absorbeur PK doit par conséquent avoir une énergie de bande interdite comprise entre 1,7 eV et 1,8 eV, nommée PK WBG. Mais, ce rendement est calculé en estimant une conversion parfaite des photons par les absorbeurs. Or, la PK NBG est moins performante que la PK WBG et par conséquent, il faut laisser passer un peu plus de lumière à travers la PK WBG. Ainsi, E_g optimal pour la PK WBG est entre 1,77 eV et 1,8 eV. Une fois le couple de PK choisi il est possible d'équilibrer les courants en changeant les épaisseurs des PK. D'après la loi de Beer-Lambert, plus l'épaisseur d'une couche est épaisse et plus elle absorbe de lumière. Ainsi, l'épaisseur de la PK WBG doit s'adapter à ce que peut photogénérer la PK NBG filtrée.

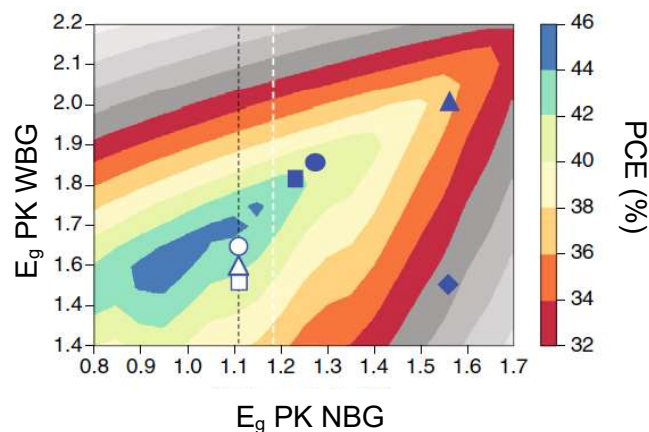


Figure 13 - Cartes de performances théoriques maximales pour des cellules solaires tandem 2T avec variation de l'énergie de bande interdite, E_g , des PK. Les lignes pointillées correspondent aux E_g minimum pour une pérovskite (blanc) et le silicium (noir). Les symboles indiquent des couples de E_g courants pour des cellules tandem Si/PK (blanc) et PK/PK (bleu) de la littérature. Figure issue de l'article de Leijtens et al. 2018.

1.2.4. La pérovskite à large bande interdite

La PK à large bande interdite est dénommée PK WBG quand E_g est supérieure à 1,7 eV. Dans la pérovskite MAPbI_3 , l'énergie de bande interdite d'une valeur de 1,6 eV, est formée par le couplage des orbitales antiliantes 5p de l'iode pour la bande de valence et 6s du Pb pour la bande de conduction [122]. Pour changer les niveaux énergétiques de ces bandes il y a trois possibilités [123] :

- Modifier la différence d'électronégativité entre les sites B et X. Plus cette différence est élevée plus E_g augmente.

- Modifier l'angle B-X-B de l'octaèdre. Lorsque cet angle diminue, E_g augmente.
- Modifier la distance entre les ions B et X. E_g augmente lorsque la distance augmente.

En pratique, la stratégie la plus directe pour atteindre E_g égale à 1,8 eV est d'augmenter le taux de brome dans la pérovskite iodée jusqu'à atteindre des rapports Br/(I+Br) de 0,4, Figure 14 [124], [125]. L'atome de Br étant plus électronégatif que l'atome d'iode, l'énergie de E_{VB} diminue passant de l'orbital 5p à l'orbital 4p [122]. De la même manière, il est possible d'introduire du chlore (Cl) comme autre halogène pour augmenter d'autant plus E_g , [126]. Néanmoins, les PK avec un fort taux de Br sont peu stables et il y a une ségrégation des halogènes lorsque les échantillons sont illuminés [127]. Ce phénomène est aussi appelé l'effet Hoke et il a pour conséquences de diminuer les performances de la cellule, notamment la V_{oc} .

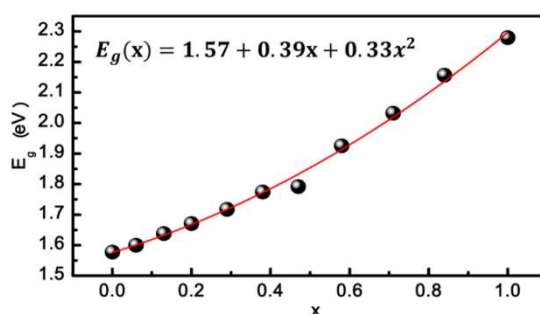


Figure 14 – Energie de bande interdite (E_g) en fonction de la fraction $x = \text{Br}/(\text{I}+\text{Br})$ où $\text{I} + \text{Br} = 1$. Figure issue de l'article de Noh et al. 2013.

Substituer les cations A peut aussi, dans une moindre mesure, changer E_g . Le mécanisme est alors plutôt lié à la modification de l'angle B-X-B et des distances B-X. Ainsi, remplacer du FA par du MA ou Cs permet d'augmenter légèrement E_g , [125]. D'autres cations plus volumineux comme le diméthylammonium (DMA^+), permettent aussi d'augmenter E_g [128], [129]. Toutefois, il y a une limite de taille à ne pas dépasser pour ne pas trop déformer la structure cristalline 3D⁴. Si cette limite est dépassée, la PK peut former des phases 2D [39], [131]. De plus, le cation A a un rôle important pour la stabilité des cellules [132].

Théoriquement lorsque E_g augmente, la V_{oc} du semi-conducteur devrait aussi augmenter. Or pour les PK WBG entre 1,7 eV et 2,3 eV, la V_{oc} sature à une valeur aux alentours de 1,2 eV alors que E_g augmente, Figure 15 [133]. Ces pertes sont quantifiées par le déficit en V_{oc} , $qV_{deficit} = E_g - qV_{oc}$. Les pertes sont principalement dues à des recombinaisons radiatives ou non radiatives sous l'énergie de bande interdite [134]. Ces recombinaisons proviennent de l'effet Hoke, des défauts aux joints de grains et de l'interface entre la PK WBG et le C_{60} (l'ETL couramment utilisé pour une architecture p-i-n) [127], [135], [136].

⁴ Un facteur de Goldschmidt entre 0,8 et 1 est une première bonne approximation pour déterminer la possibilité de former une PK 3D stable, [130]. Les phases cubiques sont plutôt aux alentours de 0,95.

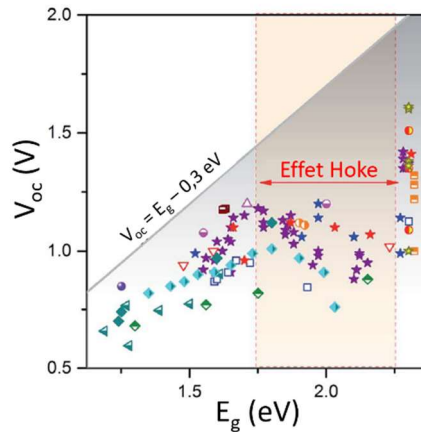


Figure 15 – V_{oc} en fonction du début d'absorption de la PK. Figure issue de l'article de Unger et al. 2017.

Pour résoudre ces problèmes, et donc réduire le V_{deficit} , différentes approches existent. La plus courante est de passiver l'interface entre la PK WBG et le C_{60} . Les solutions utilisées peuvent être à l'aide de couche de PK 2D [136], [137], de 1,3-propyldiammonium diiodide ($PDAI_2$) [138], d'oxyde d'aluminium (AlO_x) [135], de fluorure de magnésium/lithium (MgF_x/LiF) [92], [139], de l'iodure de piperazinium (PI) [140], de dérivé du C_{60} [141], etc. D'autres articles montrent aussi les effets bénéfiques de la passivation de l'interface HTL/PK WBG en utilisant des monocouches auto-assemblées comme le [2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (2PACz), le [4-(3,6-dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl]phosphonic acid (Me-4PACz), etc. [93], [142]. Enfin, l'utilisation d'additifs dans la PK permet aussi de passiver les défauts aux joints de grains et aux interfaces comme avec le $MAPbCl_3$ [129], [139], le 5-aminolevulinic acid hydrochloride (ALH) [143], le thiocyanate de plomb $Pb(SCN)_2$ [144], etc.

En résumé, il est possible d'ajuster E_g à la valeur souhaitée en changeant la composition de la PK, notamment en ajoutant (i) du Br ou du Cl à la place de I et (ii) du Cs, du MA ou du DMA à la place de FA. L'avantage d'utiliser de faibles ratios $Br/(I+Br)$ et d'ajuster la composition du site A, est de limiter les phénomènes de ségrégation et donc d'augmenter la stabilité des cellules. De plus, pour limiter le V_{deficit} , il est nécessaire de passiver les interfaces de leurs défauts. Couramment, les cellules utilisent une SAM en HTL (2PACz) et une passivation de surface sur la PK (MgF_x , $PDAI_2$, ...).

1.2.5. La jonction de recombinaisons

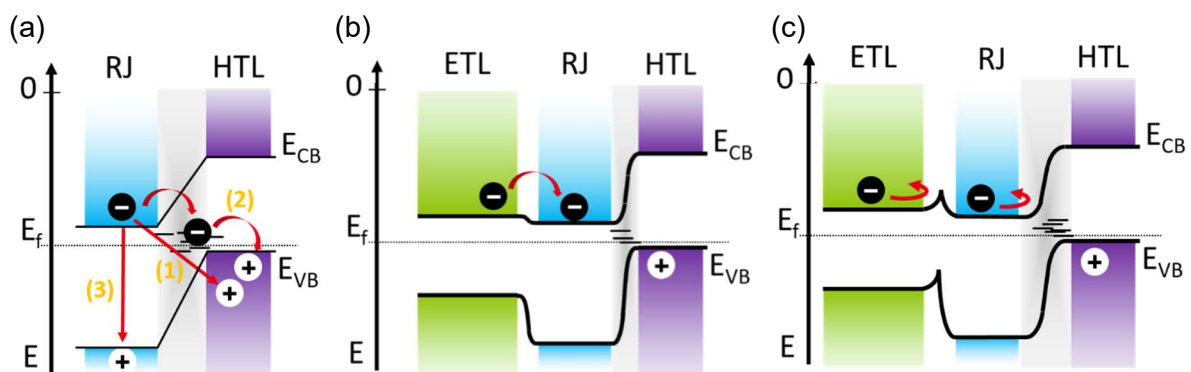
La jonction de recombinaison (RJ) est un ensemble de couches visant à connecter physiquement et électriquement la sous-cellule WBG et la sous-cellule NBG dans une cellule tandem PK/PK, voir 1.1.3.4. Par conséquent, elle doit posséder trois propriétés essentielles pour être performante :

- Elle doit être transparente dans le domaine d'absorption de la PK NBG pour limiter au maximum les absorptions parasites. De plus, les matériaux composant la RJ doivent avoir des indices de réfraction (RI) suffisamment élevés (de 1,8 à 3) et des épaisseurs relativement faibles pour réfléchir le moins possible la lumière aux interfaces [145].
- Elle doit être conductrice pour recombiner efficacement les charges collectées de part et d'autre de la jonction. Dans une configuration p-i-n superstrate, elle collecte les électrons de la sous-cellule WBG et les trous de la sous-cellule NBG. La recombinaison

se veut de la bande de conduction à la bande de valence avec le minimum d'énergie libéré lors du processus.

- Elle doit être imperméable aux solvants pour protéger efficacement la sous-cellule WBG lors du dépôt par voie solvant des couches supérieures. Si ce n'est pas le cas, les solvants vont dissoudre la PK WBG précédemment cristallisée et détruire sa structure. En général, l'apparence de la couche change de couleur, elle passe de marron (aspect de la PK cristallisée) à jaune (aspect du PbI_2).

Théoriquement, plusieurs mécanismes possibles existent pour recombiner les charges collectées [146]. La première est la recombinaison par effet tunnel non localisée Figure 16 (a(1)). L'électron passe de la bande de conduction (CB) du matériau 1 à la bande de valence (VB) du matériau 2. Il y a un déplacement spatial et énergétique d'où l'appellation « non localisée ». Cette recombinaison est celle couramment utilisée dans les cellules Si en utilisant deux matériaux très fortement dopés un n^{++} et l'autre p^{++} . Dans les cellules PK/PK, les niveaux énergétiques ne sont pas parfaitement alignés et cette recombinaison arrive rarement. Le mécanisme dominant est une recombinaison via les défauts d'interfaces Figure 16 (a(2)). Les défauts créent des niveaux énergétiques intermédiaires permettant aux charges de se recombiner facilement. Néanmoins, s'il y a trop de défauts, les charges peuvent s'accumuler sur ces niveaux et provoquer « l'épinglage du niveau de Fermi » (*Fermi level pinning - FLP*). C'est-à-dire que la courbure des bandes à l'interface est peu dépendante des travaux de sortie des matériaux [147]. Et si la différence des travaux de sortie est trop faible, des barrières de Schottky se forment et leur largeur peut limiter le transport des charges à travers l'interface, Figure 16 (b) et (c) [148]. Pour éviter ces phénomènes, il faut choisir des matériaux avec une grande différence de travail de sortie, le FLP a ainsi moins d'impact sur le transfert des charges et donc la largeur des barrières est réduite. Le dernier type de recombinaison est la recombinaison tunnel local, c'est-à-dire où l'électron et le trou recombinent au même endroit, Figure 16 (a(3)). Ce type de recombinaisons est peu probable lorsque le matériau a une large bande interdite et elle est indésirable car elle s'accompagne de perte en V_{oc} .



En pratique, le matériau utilisé est une couche très fine d'un métal (1 nm) ou un oxyde conducteur transparent (TCO) à l'interface avec le HTL de la PK NBG pour des cellules tandem PK/PK p-i-n superstrate comme par exemple l'Ag ou l'Au comme métaux et l'ITO, l'IZO ou l'IO:H comme TCO, Tableau annexe 1. De plus, pour protéger la cellule WBG une couche

entre l'ETL et le métal/TCO est ajoutée. Elle a pour but de faire barrière aux solvants. La plus courante et celle qui s'est montrée la plus efficace pour le moment, est la couche de SnO₂ déposée par couches atomiques (ALD). Néanmoins, pour les cellules utilisant du C₆₀ comme ETL de la PK WBG (ce qui est très souvent le cas), la croissance par ALD du SnO₂ sur le C₆₀ est souvent mauvaise et impacte les performances de la sous-cellule WBG. L'utilisation d'ozone ou de couche de PEIE permet de remédier à cela [149], [150]. Le groupe de Jinsong Huang a aussi montré qu'il était possible de modifier la stœchiométrie du SnO₂ lors du dépôt ALD pour créer des défauts dans la bande interdite et permettre la recombinaison des charges [151], [152]. La RJ est ainsi réduite à une seule couche combinant toutes les propriétés souhaitées.

Au final, les RJ actuelles pour des cellules tandem PK p-i-n sont principalement les empilements : C₆₀/ALD-SnO₂/Au/PEDOT:PSS ou C₆₀/ALD-SnO₂/TCO/PEDOT:PSS. D'autres alternatives sont montrées dans le Tableau annexe 1 et la littérature [148], [153].

1.2.6. Stratégies d'optimisation

Pour l'optimisation des cellules tandem PK/PK il faut différencier les optimisations locales et globales. Les principaux axes d'optimisations locales pour les cellules PK/PK sont la passivation des interfaces entre la PK et le C₆₀ [154], l'amélioration de la qualité du volume de la PK NBG [94], la stabilité de la PK WBG vis-à-vis de la ségrégation des halogènes [155], l'amélioration de la RJ [148]. Dans ce cadre, les améliorations testées en simple jonction sont supposées similaires une fois intégrées en cellule tandem. Cela permet d'être plus efficace dans l'exploration de nouveaux procédés, additifs, couches, passivations, etc. car le temps de fabrication des cellules est plus court et les mécanismes physiques sont plus simples à interpréter. Cette méthode est souvent utilisée dans la littérature et aussi dans la suite de cette thèse.

En parallèle, les jeux optiques et le design des cellules sont des optimisations globales du système qui prennent en compte des mécanismes corrélant plusieurs parties de la cellule entre elles. C'est-à-dire qu'une modification d'une couche entraîne un changement dans une autre couche.

Dans le cas des jeux optiques, l'enjeu est d'optimiser l'absorption dans la PK et d'équilibrer les courants des deux sous-cellules car elles sont connectées en série (voir I.1.3.4). Pour cela, il faut réaliser un ajustement de l'épaisseur et de l'énergie de bande interdite des matériaux (voir I.2.3). Aussi, il est possible de minimiser les pertes par réflexions face avant en utilisant des couches antireflets (ARC) [156]. Elles doivent avoir un indice optique intermédiaire entre l'air et la première couche rencontrée pour créer un gradient d'indice limitant la réflexion initiale. La texturation des interfaces peut aussi être modifiée pour piéger la lumière à l'intérieur des cellules [157]. En pratique, des simulations optiques sont utilisées pour accéder à l'absorption de chaque couche, aux réflexions et jeux d'interférences [158], [159]. De plus, il est facile de modifier les paramètres d'un matériau comme son épaisseur ou ses indices optiques pour comprendre l'impact que cela a sur la cellule. Il est aussi possible de faire une sélection préliminaire rapide des matériaux optiquement compatibles. Ces simulations optiques peuvent être couplées à des simulations électriques mais cela requiert de nombreux paramètres d'entrée sur chaque matériau qui sont difficiles d'accès [160], [161]. Par conséquent, ces données matériaux sont souvent prises dans la littérature et les simulations réalisées s'éloignent du système expérimental du laboratoire. Cependant, les simulations restent un atout majeur pour l'exploration de nouveaux matériaux et l'anticipation des

optimisations expérimentales (i.e. sélections des paramètres, matériaux à tester) [118], [162], [163], [164].

L'optimisation du design des cellules est quant à elle une thématique peu abordée dans la littérature pour les cellules solaires PK. Néanmoins, elle a une grande influence sur la manière de fabriquer les cellules, leur reproductibilité, homogénéité et performances. Le design et l'aspect des cellules sont rarement communiqués dans les articles scientifiques. Par conséquent, il n'y a pas de consensus sur un design optimal. Son choix est souvent historiquement lié aux autres technologies du laboratoire (cellules solaires organiques, à base de Si, etc.). Les propriétés basiques auxquelles doit répondre le design sont : la possibilité d'illuminer la cellule, et avoir une prise de contact sur les deux électrodes de part et d'autre de l'empilement. De plus, le design doit veiller à limiter les pertes lors du transport des charges jusqu'aux électrodes et à leur prise de contact. Aussi, il doit veiller à éviter les contacts directs entre les métaux et les semi-conducteurs car cela crée de nombreux défauts et diminue fortement la V_{oc} . Enfin, il doit répondre aux contraintes de procédé pour éviter les dégradations lors de l'ajout d'une couche sur une autre. Par exemple la couche de SnO_2 par ALD de la RJ doit être réalisée sur toute la surface du substrat pour éviter une pénétration des solvants par les bords la couche déposée.

Enfin, certaines solutions innovantes modifient la structure de l'empilement pour simplifier le système ou répondre à des contraintes spécifiques. Par exemple il y a l'utilisation du SnO_x sous stoechiométrique par ALD pour rassembler toutes les propriétés de la RJ en une seule couche [151] ou bien l'utilisation d'une configuration substrate pour une meilleure protection de la cellule Pb/Sn [165].

1.3. Les cellules solaires à base de pérovskite Pb/Sn

La cellule tandem a été discutée en détails dans la partie précédente exceptée la partie sur la pérovskite à faible énergie de bande interdite, nommée aussi « petit gap » ou NBG, à base de plomb (Pb) et étain (Sn). Ainsi, dans la suite cette sous-cellule en tant que cellule simple jonction est étudiée. Dans un premier temps, l'état de l'art est montré puis le rôle de l'étain et son impact sur E_g est détaillé. Ensuite, une partie aborde la stabilité de la PK NBG. Enfin, les stratégies d'optimisation sont décrites.

1.3.1. Etat de l'art de la technologie

La technologie des cellules PK à base de Pb a suscité des craintes vis-à-vis de la toxicité du Pb et de son impact sur la santé humaine et l'environnement si la technologie venait à être déployée commercialement [166]. En réponse, des recherches sur le développement de couches PK sans Pb ou avec réduction de Pb sont développées [167]. De plus, l'absorbeur PK le plus adéquat en terme d'énergie de bande interdite comme sous-cellule NBG dans une cellule tandem PK/PK est une PK Pb/Sn car son énergie de bande interdite est d'environ 1,2 eV, voir 1.2.3.

Ainsi, la première intégration en cellule solaire de PK Pb/Sn date de 2014 avec un rendement de 10,1 % [168]. Les cellules montrent une forte densité de défauts à cause de l'oxydation facile du Sn^{2+} en Sn^{4+} . Pour limiter l'oxydation, du SnF_2 a été ajouté et a permis d'obtenir des rendements de 14,1 % [169]. Depuis, presque toutes les cellules Pb/Sn utilisent cet additif Figure 17 (a). D'autres additifs ont ensuite été explorés et sont détaillés dans la partie 1.3.4.1.

Puis, la passivation de l'interface entre la PK et l'ETL a permis d'obtenir de hauts rendements supérieurs à 20 %, Figure 17 (b). En 2023, une performance de 23,8 % a été montrée grâce à la passivation de surface de la PK via une autre fine couche de PK 3D [170]. Les meilleurs paramètres V_{oc} , J_{sc} et FF obtenus sont de 911 mV, 33,8 mA/cm² et 82,9 % respectivement [157], [170], [171]. Si une cellule arrive à combiner ces trois paramètres alors son rendement serait de 25,5 %, soit 1,7 % absolu supérieur au record actuel. Cela montre le potentiel actuellement atteignable par les cellules simple jonction Pb/Sn. Le Tableau annexe 2 détaille la composition, les additifs utilisés, la passivation de surface et les performances PV de toutes les cellules affichées Figure 17.

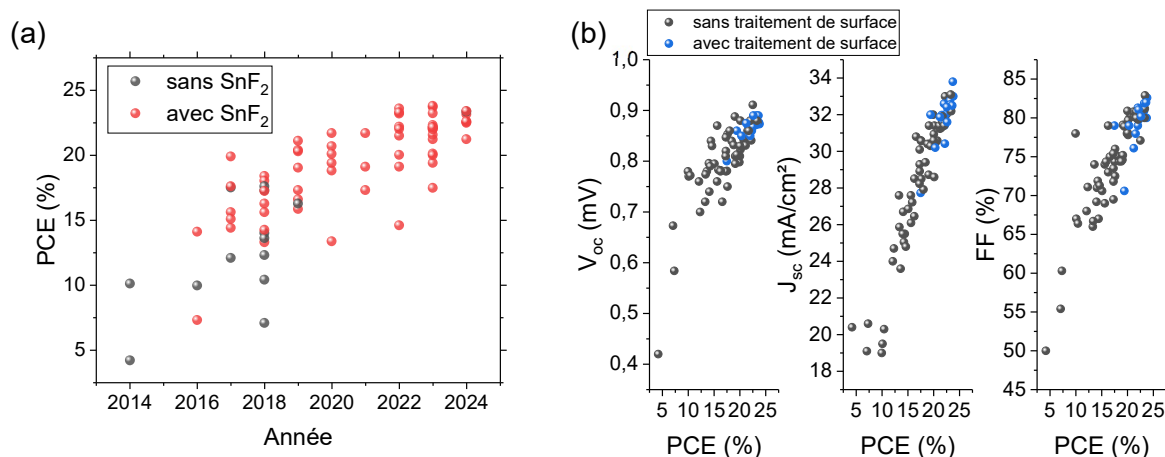


Figure 17 – (a) Performances des cellules PK Pb/Sn en fonction de l'année de parution de l'article avec et sans SnF₂. (b) Paramètres photovoltaïques en fonction de la performance des cellules PK Pb/Sn avec ou sans traitement de surface. Toutes les données sont disponibles dans le Tableau annexe 2.

1.3.2. L'impact de l'ajout de l'étain

Pour former une pérovskite à faible énergie de bande interdite, il est nécessaire de mixer de l'étain (Sn²⁺) comme cation métallique. Le mélange de Pb²⁺ et de Sn²⁺ sur le site B donne une PK avec une énergie de bande interdite plus faible que les composants pur Pb²⁺ ou pur Sn²⁺, Figure 18 [172]. Le minimum est atteint entre 0,5 et 0,8 de fraction atomique d'étain et vaut environ 1,2 eV. Ce phénomène est connu comme l'effet arc ou *bowing*.

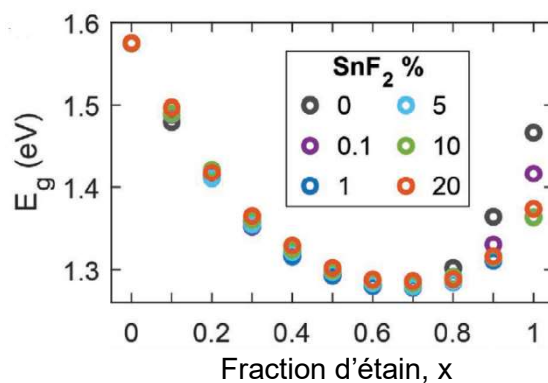


Figure 18 – Energie de la bande interdite, E_g , en fonction de la fraction d'étain dans la PK FA_{0,83}CS_{0,17}Pb_{1-x}Sn_xI₃ et de la quantité d'additif SnF₂ ajoutée. La figure est issue de l'article de Savill et al. 2020.

Son origine vient des plus faibles énergies de liaison des orbitales de Sn^{2+} comparées à celles de Pb^{2+} ($E(\text{Sn } 5s) > E(\text{Pb } 6s)$). Ainsi, la bande de valence est formée du couplage des orbitales anti-liantes 6p de l'iode et 5s de l'étain tandis que la bande de conduction est formée du couplage des orbitales anti-liantes 6p de l'iode et 6p du plomb, Figure 19 [173].

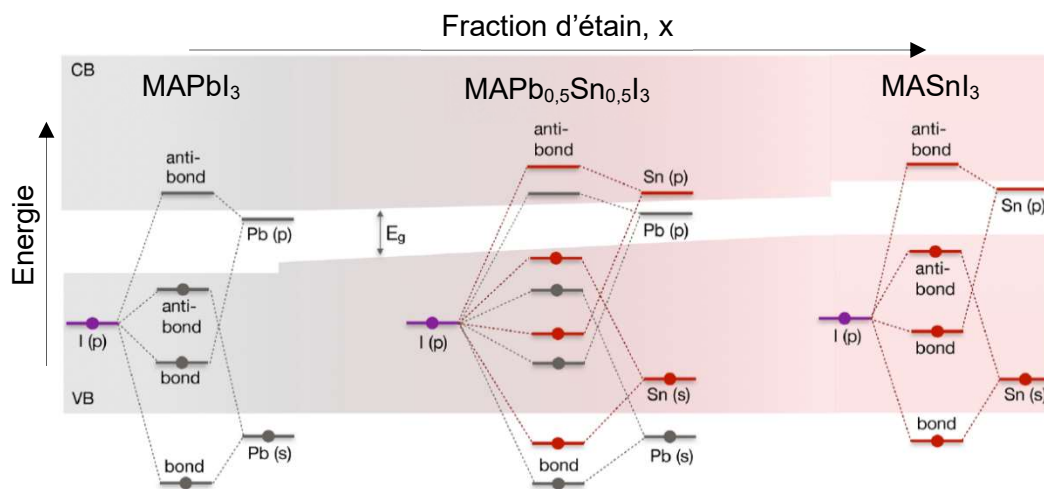


Figure 19 – Schéma du diagramme de bandes et des niveaux énergétiques des orbitales I 6p, Pb 6s, Pb 6p, Sn 5s, Sn 5p pour les PK $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$. Figure issue de l'article de Goyal et al. 2018.

L'ajout de l'étain a plusieurs impacts sur les propriétés électriques de la PK. L'origine principale est la facile oxydation du Sn^{2+} en Sn^{4+} qui une fois oxydée laisse une lacune dans la maille cristalline. Plus la fraction d'étain, x , dans la PK est importante plus la PK est sensible à l'oxydation, voir I.3.3. Les propriétés énoncées ci-après sont donc amplifiées lorsque x augmente. Les lacunes d'étain créent une augmentation de la densité intrinsèque de trous, une augmentation des recombinaisons non radiatives, une diminution de la mobilité des charges et un décalage du pic d'absorption vers le bleu (*blue shift*) [172], [174].

Les simulations par théorie fonctionnelle de la densité (DFT) prédisent une stabilité forte des lacunes d'étain et la création de régions riches en iode. Les lacunes d'étain et les interstitiels d'iode créent des défauts énergétiques juste en dessous du maximum de la bande de valence. Par conséquent les électrons libres sont capturés par ces défauts ce qui correspond à une augmentation des trous dans la bande de valence, et donc un dopage p. La densité intrinsèque de trous dépend de la quantité de Sn dans la PK et elle impacte fortement les performances photovoltaïques si elle est supérieure à la densité de charges photogénérées (10^{15} - 10^{16} cm^{-3}). Notamment, la mobilité des charges photogénérées est limitée par des phénomènes de couplage phonon-électron ou par des impuretés comme l'explique Savill et al. en se basant sur l'approche de Hilsum [172], [175]. De plus, l'augmentation des trous dans la bande de valence augmente artificiellement E_g car les électrons de plus hautes énergies ne sont plus au maximum de la bande de valence mais légèrement en dessous. Cet effet s'appelle l'effet Burnstein-Moss et provoque un décalage du pic d'absorption vers le bleu, Figure 20 [174], [176], [177]. A noter que le décalage vers le bleu n'est pas présent pour les spectres de photoluminescence car les charges recombinent radiativement avec les trous du haut de la bande de valence. La différence entre la position du pic d'émission et d'absorption s'appelle le décalage de Stokes (*stockes shift*), Figure 20 (b) [174], [178], [179].

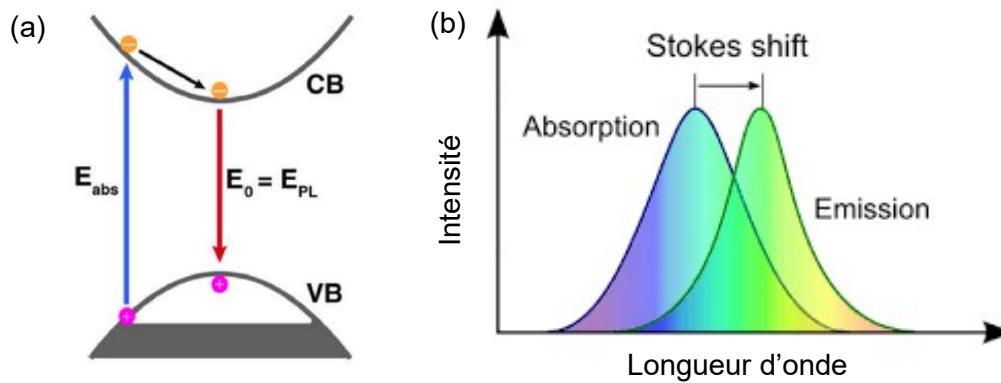


Figure 20 – (a) Schéma des transitions énergétiques dans une PK avec une forte densité intrinsèque de trous illustrant l'effet Burnstein-Moss lors de l'absorption et le décalage de Stokes lors de l'émission. Figure issue de l'article de Savill et al. 2021. (b) Spectres de l'intensité lumineuse émise ou absorbée et illustrant le décalage de Stokes (*Stokes shift*). Figure issue de *wikipedia.org*.

Aussi, l'atome d'étain a un rayon atomique de 145 pm, plus faible que l'atome de plomb de 180 pm, cette différence implique une distorsion et un rétrécissement de la maille cristalline qui peut être accentuée par les lacunes d'étain [180]. Les pics de diffraction montrent un décalage vers les plus grands angles lorsque la quantité d'étain augmente. En conséquence, la PK Pb/Sn présente une structure tétragonale ou orthorhombique selon les cations A utilisés, plutôt que pseudo-cubique comme l'est la PK Pb [181]. Néanmoins, certains articles indentent les pics de diffraction de la PK Pb/Sn comme une PK pseudo-cubique car les paramètres de maille sont proches de cette structure [182]. Dans la suite de la thèse, les pics de diffraction sont indentés de manière à montrer à la fois une structure orthorhombique et une structure pseudo-cubique. Le pic le plus intense, aux alentours de 14° , est donc indenté 011/001.

De plus, la masse de Sn^{2+} de 118,71 u est plus faible que le Pb^{2+} de 207,2 u. Cette différence a un impact sur le temps de vie des phonons qui se retrouve donc plus court dans les PK avec Sn (il diminue lorsque Sn augmente) [172]. Pour les PK, il a été montré que la conductivité thermique du matériau dépendait fortement du temps de vie des phonons [183], [184]. Par conséquent, les PK Pb/Sn ont une plus faible conductivité thermique que les PK Pb et elle peut être ajustée en fonction du ratio d'étain. Cela a un impact sur les performances photovoltaïques via la thermalisation des porteurs chauds et la réduction des recombinaisons non radiatives des charges via les défauts proches des bandes énergétiques [183].

Enfin, les PK à base de Sn ont une cristallisation très rapide et difficilement contrôlable comparée aux PK avec Pb [185], [186]. Cela est dû au fait que l'acidité de Lewis du Sn^{2+} est plus grande que celle du Pb^{2+} et que le Sn^{2+} s'oxyde facilement. En conséquence de la forte acidité de Lewis, le Sn^{2+} réagit rapidement avec les sels organiques FAI et MAI (iodures de formamidinium ou méthylamonium) et augmente le taux de nucléation et la vitesse de croissance des grains. La combinaison de l'oxydation et de la forte acidité de Lewis du Sn^{2+} font que les couches présentent plus de défauts, une cristallinité plus faible, une orientation cristallographique plus désordonnée et des contraintes internes résiduelles plus importantes lors de la croissance des cristaux [187]. De plus, comme le Pb^{2+} ne présente pas la même cinétique de cristallisation que le Sn^{2+} , des inhomogénéités dans la distribution des cations métalliques se forment au sein du matériau [188]. Les régions riches (pauvres) en étain présentent plus d'interstitiels (de lacunes) ce qui crée des défauts et des inhomogénéités

énergétiques. Ces propriétés ont un impact direct sur les performances PV des cellules solaires.

Finalement, les PK Pb/Sn conservent les propriétés classiques des PK avec du Pb listées parties I.1.3.1 auxquelles sont rajoutées les subtilités introduites par l'ajout de l'étain et le couplage énergétique des cations métalliques. Le changement fondamental qui impacte fortement la qualité de la couche et son intégration en cellule solaire par la suite, est la facile oxydation du Sn^{2+} . La stabilité des PK Pb/Sn est abordée ci-dessous et les stratégies employées pour limiter son oxydation sont détaillées partie I.3.4.

I.3.3. Stabilité de la pérovskite Pb/Sn

La stabilité est la propriété clé pour les technologies solaires à base de PK pour devenir commercialement viables [189]. La cellule solaire PK présente des instabilités intrinsèques qui peuvent être générées par une mauvaise composition chimique ou une exposition à des facteurs extérieurs comme l'humidité, les lumières ultraviolettes (UV), la chaleur, l'oxygène, etc. [190].

La PK Pb/Sn est avant tout une PK 3D et donc les nombreuses études portant principalement sur des PK pures Pb peuvent aider à la compréhension de ses différents modes de dégradations. Les facteurs influençant la stabilité de la PK sont donc présentés pas à pas par la suite. Les modes de dégradations présentés se veulent non exhaustifs de la totalité des mécanismes de dégradation existants dans la littérature mais se focalisent sur les facteurs principaux influençant la stabilité des cellules PK.

I.3.3.1. Les facteurs responsables de la dégradation de la pérovskite

Premièrement, la composition chimique de la PK influence la stabilité structurelle de la phase photo active. Pour déterminer cette stabilité, le facteur de Goldschmidt est utilisé [191]. Il compare les tailles des atomes composant la maille cristalline de la PK ABX_3 selon la formule :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{r_B + r_X}} \quad (I.3.1)$$

Avec r_i le rayon de l'atome i . Si ce facteur est compris entre 0,8 et 1, il est admis que la pérovskite peut former une phase photoactive, souvent dénommée α [130]. Les molécules et atomes utilisés couramment pour obtenir les phases stables sont détaillés dans la partie I.1.3.2.

Deuxièmement, l'humidité est un facteur dégradant la pérovskite bien répertorié dans la littérature, notamment sur la pérovskite MAPbI_3 [192]. Cette PK en présence d'eau se décompose rapidement en PbI_2 [193]. Ces mécanismes sont accélérés en présence d'oxygène et de rayonnement UV car les liaisons hydrogènes entre le MA^+ et le PbI_3^- sont affaiblies [194], [195]. De manière générale, l'eau est un solvant du PbI_2 ce qui peut provoquer la décomposition rapide des PK [196].

Troisièmement, les rayonnements UV seuls peuvent dégrader les cellules [197]. Notamment, il a été montré que l'interface entre du TiO_2 et une interface MAPbI_3 engendre des réactions photo-catalytiques décomposant la PK [198]. Cette dégradation est plus prononcée pour les architectures n-i-p qui utilisent souvent des oxydes comme ETL [199].

Quatrièmement, la chaleur, couplée ou non avec une autre contrainte, peut être un vecteur de dégradation des PK [190]. Les composés organiques sont plus sensibles à cette contrainte car leur température de sublimation/décomposition est plus faible que les éléments inorganiques [200]. Le méthylammonium est particulièrement connu pour sa grande volatilité et faible stabilité thermique [201]. De plus, les interfaces sont aussi influencées par cette contrainte. Par exemple, l'interface PEDOT:PSS/PK Pb/Sn a montré de faibles stabilités thermiques [202]. De manière générale, la température accélère les réactions de décomposition de la PK dans son volume et aux interfaces.

Cinquièmement, les mouvements ioniques inhérents à la nature de la PK peuvent altérer la stabilité des cellules [203]. Notamment, le champ interne généré par les couches collectrices des charges de part et d'autre de la PK, crée des mouvements ioniques responsables des phénomènes d'hystérésis et des accumulations d'ions aux interfaces [204]. Ces accumulations modifient les niveaux énergétiques localement et peuvent créer des défauts d'interfaces supplémentaires.

Enfin, l'oxygène peut dégrader fortement la pérovskite, notamment celle à base d'étain [167]. Aussi, il a été montré que l'oxygène pouvait initier la formation de I₂ en présence de lumière ce qui initie à son tour d'autres mécanismes de dégradation de la PK [205].

D'autres facteurs plus spécifiques peuvent dégrader la pérovskite comme le vide [206] ou les bombardements de protons [207] mais ne sont pas plus développés dans cette thèse. Les facteurs de dégradations précités sont très souvent spécifiques à un système particulier de cellule solaire PK. De grandes différences peuvent exister sur la stabilité des systèmes selon la composition chimique ou l'architecture de la cellule. Pour les PK Pb/Sn, le facteur principal de dégradation étant l'oxydation, les autres contraintes ont peu été étudiées. Il est toutefois probable qu'une grande partie des mécanismes précités soient aussi valables pour la PK Pb/Sn. Par ailleurs, l'influence de l'oxygène et des mécanismes de dégradation spécifiques à la PK avec étain font l'objet de la partie suivante 1.3.3.2.

1.3.3.2. Stabilité spécifique à la pérovskite avec étain

L'ion Sn²⁺ est l'état d'ionisation souhaité pour former une PK Pb/Sn. Il est possible de regarder la stabilité de cet état électronique en utilisant un diagramme de Frost. Ce diagramme illustre l'énergie libre de Gibbs en fonction de l'état électronique de l'élément. L'énergie libre de Gibbs (ΔG°) est calculée selon la formule (1.3.2) [208].

$$\frac{\Delta G^\circ}{F} = -nE^\circ \quad (1.3.2)$$

Avec F la constante de Faraday, n le nombre d'électrons transférés, E° le potentiel de réduction et $^\circ$ reflète l'énergie libre de Gibbs dans les conditions standard. La stabilité thermodynamique d'un état ionisé est quantifiée par la valeur nE° exprimée en volt (V) et plus cette valeur est faible plus l'état est stable. Dans le cas de la PK Pb/Sn, les diagrammes de Frost du Pb et du Sn sont présentés Figure 21 [208].

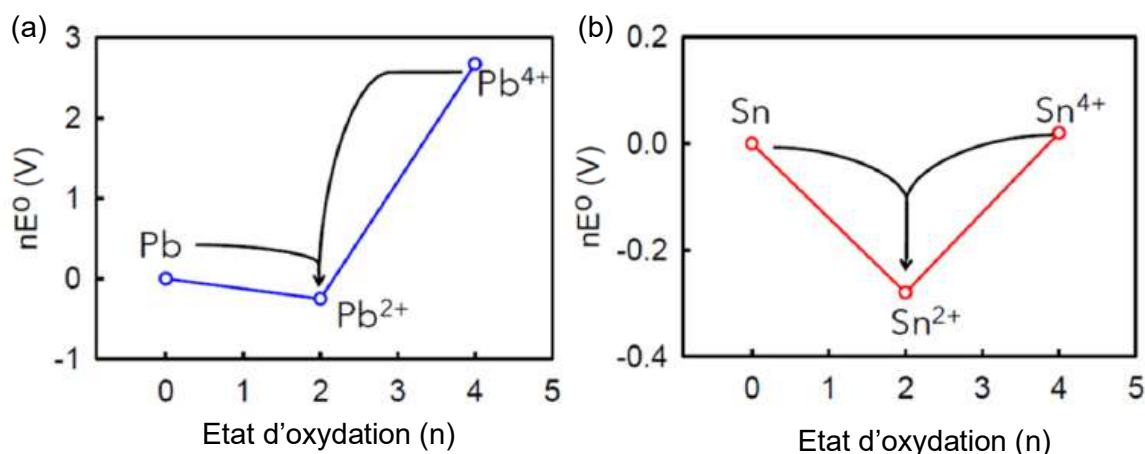
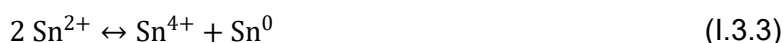


Figure 21 – Diagramme de Frost du Pb et du Sn en condition standard. Figures extraites de l'article de Awais et al. 2021.

Les potentiels de réduction des transitions d'états $\text{Sn}^{4+}/\text{Pb}^{4+}$ vers $\text{Sn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ ont une valeur positive de 0,15 V et 1,67 V [208]. Plus la valeur de ce potentiel est élevée (comme pour le Pb^{4+}) et plus l'ion a tendance à gagner des électrons pour réduire son état électronique. Ainsi, le Pb^{4+} se réduit plus facilement que le Sn^{4+} . Autrement dit, le Sn^{2+} s'oxyde plus facilement que le Pb^{2+} . Cette propriété provient de la différence de structure électronique des atomes Pb et Sn et de la contraction lanthanidique du Pb qui est dans la même colonne du tableau périodique que le Sn mais a un numéro atomique plus grand [186]. C'est-à-dire que l'orbitale 4f écranne faiblement les orbitales supérieures et que le remplissage des 14 électrons de l'orbitale 4f ne compense pas l'augmentation du numéro atomique par 14 de l'atome [209]. Seul le Pb possède une orbitale 4f et donc les électrons présents sur les orbitales extérieures 6s et 6p sont plus fortement liés à l'atome de Pb. Ce qui n'est pas le cas pour l'atome de Sn qui ne possède pas d'orbitale 4f et qui peut donc plus facilement perdre des électrons de ses orbitales 5s et 5p. Cette structure électronique est aussi à l'origine du maximum d'énergie de bande de valence plus grand dans le cas du Sn que dans le cas du Pb, Figure 19 partie I.3.2 [173].

De plus, le diagramme de Frost montre un puits de potentiel peu profond dans le cas du Sn, Figure 21 (b). Cela signifie que le Sn^{2+} peut se réduire ou s'oxyder facilement avec des conditions thermodynamiques légèrement supérieures aux conditions standards. L'équation (I.3.3) présente les échanges possibles d'états électroniques.



Les modes de dégradation de la pérovskite Sn sont présentés Figure 22 [210]. L'oxydation de la PK ASnI_3 par de l'oxygène ou de l'iode initie un cycle de dégradation auto-entretenu [210]. Dans des conditions atmosphériques standard, il se décrit ainsi : (1) La PK ASnI_3 en présence d'oxygène se décompose en SnI_4 [211], (2) il y a une hydrolyse du SnI_4 pour former du HI, (3) le HI se décompose en présence d'oxygène en I_2 et (4) le I_2 oxyde la PK et forme du SnI_4 ce qui entretient le cycle de dégradation.

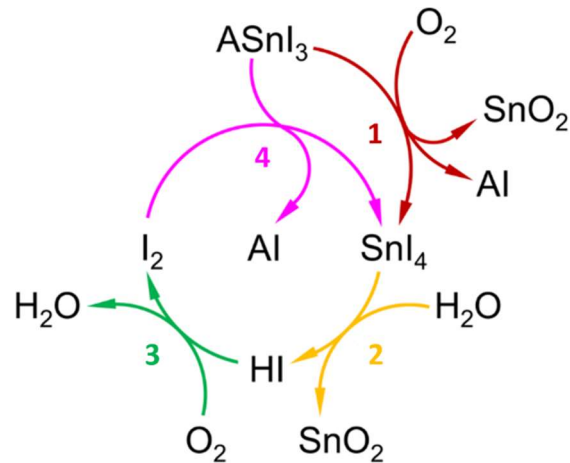


Figure 22 - Schéma des réactions possibles de dégradation de la PK $ASnI_3$. Figure modifiée de l'article de Lanzetta et al. 2021.

La littérature a montré d'autres mécanismes chimiques qui entretiennent ou cassent ce cycle [186]. Notamment, le dimethylsulfoxyde (DMSO), qui est un solvant couramment utilisé pour ralentir la cristallisation de la PK, peut oxyder la PK et initier le cycle de dégradation [212]. Aussi, l'exposition à la lumière et à la chaleur de la PK engendre la migration ionique de l'iode et la formation de I_2 et donc le début du cycle de dégradation [213], [214]. Lors de la dégradation de la PK avec Sn, il y a formation de SnO_2 [210], [211]. Le SnO_2 formé dans la PK impacte les performances même à faible concentration car il possède un grand nombre de défauts [215]. De plus, comme la surface de la pérovskite est plus exposée à l'oxydation et donc à la formation de SnO_2 , l'architecture n-i-p superstrate est moins performante car une barrière de potentiel se forme entre la PK et le HTL à cause des niveaux énergétiques défavorables du SnO_2 [89].

Ce cycle est néanmoins ralenti lorsque la PK est un mélange Pb/Sn [211]. La raison provient de l'arrangement des atomes dans la maille cristalline. La formation de lacune en Sn associée à l'oxydation du Sn^{2+} nécessite de casser les six liaisons Sn-I de l'octaèdre SnI_6 . Les atomes d'iode adjacents à la lacune ne seront liés que par une liaison Sn-I et vont être propices à migrer et former à leur tour des lacunes. Les atomes de Sn adjacents aux lacunes de Sn vont donc plus facilement s'oxyder à leur tour. Dans la PK Pb/Sn, le positionnement homogène des atomes de Pb dans le réseau cristallin permet donc de mettre de la distance entre les atomes d'étain et de stabiliser le système [211].

1.3.3.3. Stratégies d'optimisation de la stabilité des pérovskites Pb/Sn

Les stratégies utilisées pour stabiliser le système se basent principalement sur la composition chimique de la PK, les matériaux des couches de transport et l'ajout d'additifs [186].

La composition chimique est très importante pour la stabilité de la PK [211], [216], [217]. Plus il y a d'étain dans la PK, moins le système est stable [217]. Aussi le cation A peut influencer la taille de la maille cristalline et ainsi modifier les contraintes internes. La réduction de la maille par substitution du FA avec du Cs peut renforcer les liaisons Sn-I pour la PK pure Sn mais aussi désordonner le système pour les PK Pb/Sn et réduire sa stabilité [211]. Il a été montré que pour les PK Pb/Sn le système le plus stable est le système pur FA à condition de ne pas utiliser de PEDOT:PSS comme HTL [218]. De plus, malgré le fait que les PK avec MA soient les plus performantes, elles sont peu stables dues à la forte volatilité du MA, voir 1.3.3.1.

Aussi, les matériaux des couches de transport et les interfaces formées avec la PK influencent fortement la stabilité de la cellule. Notamment, le PEDOT:PSS couramment utilisé comme HTL pour la PK Pb/Sn crée une interface PEDOT:PSS/PK peu stable thermiquement [202].

Enfin, l'ajout d'additifs est extrêmement généralisé pour les PK à base de Sn notamment avec le SnF₂ car il permet de réduire le SnI₄ ou bien de réagir avec le I₂ pour former du SnI₂ [219], [220], [221]. Les additifs employés ont souvent un rôle dans la réduction de l'oxydation de l'étain car cela réduit les pertes de performance des cellules (voir I.3.2) mais peu d'études ciblent spécifiquement l'amélioration de la stabilité de la cellule [157].

En conclusion, la stabilité des PK Pb/Sn est principalement étudiée via les mécanismes d'oxydation de l'étain car ce sont les principales barrières pour atteindre de haut rendement de conversion. L'amélioration de la stabilité des cellules est souvent une conséquence de l'amélioration de la qualité de la PK et de ses interfaces. Des études complémentaires sur la stabilité des PK face aux facteurs cités partie I.3.3.1 sont donc nécessaires. Pour répondre aux problématiques d'exposition extérieure comme l'oxygène et l'humidité, la communauté se base principalement sur l'encapsulation des cellules [222].

I.3.4. Stratégies d'optimisation

Cette partie aborde l'optimisation des cellules simple jonction Pb/Sn via l'ajout d'additifs, le choix des couches de transport, les traitements de surface, et l'optimisation du courant photogénéré.

I.3.4.1. Ajout d'additifs

L'ajout d'additifs dans l'encre de PK est une solution courante pour améliorer les performances des cellules PK. Ils sont très souvent introduits directement avec les poudres précurseurs de la PK ou bien ajoutés dans l'encre PK après dissolution [223]. Ils peuvent agir à différent stade de la fabrication, c'est-à-dire durant la dissolution [224], durant la formation de la couche de PK [225], son recuit, sa stabilité [226], etc. Ils peuvent aussi migrer préférentiellement vers les interfaces pour aider à diminuer les défauts [227] ou ajuster les niveaux énergétiques [228]. Mais ils peuvent aussi jouer sur le volume de la PK pour diminuer la densité de trous, passiver les lacunes, réduire les défauts, etc.

Il existe un nombre extrêmement large d'additifs et il est donc complexe d'identifier le rôle de chaque additif et leur impact sur la cellule PK. Ainsi, dans une optique de synthèse, une étude bibliographique propose une classification non exhaustive de ces additifs, Tableau 1. Cette classification se base sur la littérature [94], [229], [230], [231].

Surnom	Nom	Catégorie	Pérovskite	↗ = Amélioration, augmentation. ↘ = Réduction, diminution.	J _{sc} (mA/cm ²)		V _{oc} (V)		FF		PCE (%)		ΔPCE	Ref
					Av.	Ap.	Av.	Ap.	Av.	Ap.	Av.	Ap.		
SnF ₂	Fluorure d'étain	Halogène	FA _{0,83} CS _{0,17} Sn _x Pb _{1-x} I ₃	↗ : Orientation du cristal, lacunes d'étain (V _{Sn}). ↘ : Concentration des trous, décalage de Stockes.	22,9	30,1	0,68	0,83	71,6	78,8	11,7	19,7	8,0	[232]
Br	Brome	Halogène	(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) _{0,4-x} (MAPbBr ₃) _x	↗ : E _g , énergie d'Urbach (E _u). ↘ : Contraintes internes, porteurs majoritaires, courant de saturation dans le noir, joints de grain.	28,9	28,7	0,85	0,89	69,5	74,6	17,0	19,0	2,0	[233]
GABr	Guanidinium bromide	Halogène	FA _{0,79} MA _{0,16} CS _{0,05} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↗ : FF, alignement énergétique.	22,9	24,3	0,70	0,69	68,6	79,5	11,1	13,3	2,2	[228]
Cl	Chlore	Halogène	(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI _{3-3x} Cl _{3x}) _{0,4}	↗ : Taille des grains, longueur de diffusion. ↘ : E _u .	29,3	28,3	0,82	0,85	71,8	73,9	17,3	18,4	1,1	[234]
MACl + FAH	Methylammonium chloride + formic acid	Halogène + acide	FA _{0,75} CS _{0,25} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	↗ : Taille des grains, stabilité à l'air.	27,6	27,6	0,72	0,76	66	74	13,1	15,6	2,5	[217]
FACl	Formamidium chloride	Halogène	FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↗ : Orientation selon le plan 011. ↘ : Contraintes dans la maille.	29,4	30,4	0,8	0,82	70,5	77,2	16,7	19,3	2,6	[225]
RbI	Rubidium iodide	Halogène	FA _{0,83} CS _{0,17} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	↗ : Temps de vie des charges. ↘ : Densité des pièges, concentration des trous.	31,3	31,4	0,76	0,82	76,8	77,8	18,3	20,1	1,8	[223]
IMBF ₄	imidazolium tetrafluoroborate	BF ₄	FA _{0,5} MA _{0,5} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↗ : Cristallinité. ↘ : Défauts aux joints de grain.	30,1	31,4	0,78	0,81	73,5	75,2	17,3	19,1	1,8	[235]

OABF ₄	Octylammonium tetrafluoroborate	BF ₄	FA _{0,8} CS _{0,2} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	↗ : Photo stabilité. ↘ : Lacunes I (VI), densité de défauts.	30,6	32	0,85	0,88	78,9	82	20,5	23,1	2,6	[236]
FPEAI	2-(4-fluorophenyl) ethylammonium iodide	PEA	(FASnI ₃) _{0,25} (MAPbI ₃) _{0,75}	↗ : Orientation cristalline, extraction, stabilité en stockage.	24,1	28,4	0,71	0,79	73	78	12,5	17,5	5,0	[237]
PEAI	Phenethylammonium iodide	PEA	FA _{0,83} CS _{0,17} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	↗ : Collection des e ⁻ . ↘ : Défauts de surface, oxidation Sn ²⁺ .	30,2	30,4	0,77	0,80	76,7	79,1	17,7	19,1	1,4	[226]
PEAI	Phenethylammonium iodide	PEA	FA _{0,8} MA _{0,15} CS _{0,05} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↘ : Défauts, désordre énergétique, trous dans la couche (« pinhole »).	27,5	27,9	0,76	0,85	70,0	73,1	14,6	17,3	2,7	[238]
CF ₃ -PACl	4-trifluoromethyl-phenylammonium chloride	PEA	FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↗ : Temps de vie, longueur de diffusion et mobilité des charges.	30,7	32,5	0,78	0,83	75	78,5	17,9	21,1	3,2	[239]
MASCN	Methylammonium thiocyanate	SCN	FAPb _{0,7} Sn _{0,3} I ₃	↗ : Stabilité de l'encre PK	23,5	26,5	0,74	0,78	73	79	12,2	15,8	3,6	[240]
GuaSCN	Guanidinium thiocyanate	SCN	(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) _{0,4}	↗ : Temps de vie, longueur de diffusion des charges, morphologie. ↘ : Désordre énergétique, recombinaisons de surface.	27,8	28,7	0,76	0,82	74	79	15,3	18,4	3,1	[43]
KSCN	Potassium thiocyanate	SCN	FA _{0,5} MA _{0,5} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↗ : Morphologie, cristallinité, niveaux énergétiques. ↘ : Défauts.	27,8	28,6	0,66	0,69	74,3	76,9	13,6	15,1	1,5	[241]
FSA	Formamidinesulfonic acide	Acide	FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	↘ : Oxydation Sn ²⁺ , défauts de surface et de joints de grain.	30,9	30,8	0,8	0,83	78,3	79,5	19,4	20,4	1,0	[242]
AHP	Anilinium hypophosphite	Acide	FA _{0,5} MA _{0,45} PEA _{0,05} SnI ₃	↗ : Morphologie. ↘ : Oxydation Sn ²⁺ .	18,1	19,8	0,43	0,47	53,9	57,4	4,05	5,21	1,2	[243]

HBA	4-hydrazinobenzoic acide	Acide	$FA_{0,5}MA_{0,45}EA_{0,05}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↗ : Stabilité. ↘ : Oxydation Sn^{2+} .	28,5	29,8	0,8	0,85	75,4	79,5	17,2	20,1	3,0	[182]
DOPA	3,4-Dihydroxyphenylalanine	Acide	$FA_{0,5}MA_{0,5}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↗ : Liaisons avec Sn^{2+}/Pb^{2+} . ↘ : V_i, V_{Sn} , migration I.	30,7	31	0,81	0,88	72,5	78,4	18,1	21,4	3,3	[236]
GlyHCl	Glycine hydrochloride	Acide	$CS_{0,1}FA_{0,6}MA_{0,3}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↗ : Extraction. ↘ : défauts à l'interface HTL.	31,6	32,5	0,79	0,89	79	82	19,6	23,6	4,0	[227]
EDA	Ethyldiamine	Organique	$FA_{0,475}MA_{0,5}CS_{0,025}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↗ : Alignement énergétique. ↘ : Défauts surface et aux joints de grain, V_i .	29,0	30,9	0,69	0,77	76	77	15,3	19,2	3,9	[244]
3-AMP	3-(aminomethyl) piperidinium	Organique	$FA_{0,5}MA_{0,5}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↘ : Défauts de surface.	28,4	27,8	0,72	0,86	58,5	77,9	11,9	18,6	6,7	[245]
Cs	Cesium	Cation	$FA_{0,475}MA_{0,5}CS_{0,025}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↘ : E_u , contraintes de la maille.	31,5	31,6	0,74	0,78	76	77	17,7	18,9	1,2	[246]
Sn	Etain métallique	Métal	$FA_{0,7}MA_{0,3}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↘ : Oxydation Sn^{2+} .	29,1	31,4	0,81	0,83	77,7	80,8	18,3	21,1	2,8	[224]
Cd	Cadmium	Métal	$FA_{0,5}MA_{0,45}CS_{0,05}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$	↗ : Longueur de diffusion.	25,1	29,7	0,79	0,83	65	78	13,3	19,4	6,1	[42]

Tableau 1 – Liste non exhaustive d'additifs utilisés dans la littérature pour des PK Pb/Sn avec quelques détails sur leur rôle et les performances en cellule. Le Δ PCE est la différence absolue entre le PCE avant et le PCE après ajout de l'additif.

Les premiers types d'additifs utilisés sont des composés halogénés MX où M est un métal ou une molécule organique et X un halogène (F, Cl, Br, I). La plupart des additifs utilisent des halogènes pour former des molécules de charge neutre. Lorsque l'halogène est utilisé seulement pour atteindre la neutralité électronique de la molécule, il a été choisi de ne pas le classer comme halogène.

Le SnF_2 est l'additif halogéné le plus utilisé car il permet la réduction du Sn^{4+} en Sn^{2+} et donc de diminuer la densité de trous et de défauts [172]. Le temps de vie des charges se retrouve ainsi amélioré et les cellules sont beaucoup plus performantes [232]. Les ions F^- ont un rayon atomique beaucoup plus petit que les ions I^- et ne peuvent donc pas rentrer dans la maille cristalline. Ainsi, ils s'accumulent aux interfaces [103], [220]. Aussi l'utilisation du Cl permet généralement une meilleure morphologie de la couche avec une passivation des joints de grain [234]. Le Br peut être utilisé pour réduire les contraintes internes dans la maille cristalline mais en contrepartie il augmente l'énergie de bande interdite [233].

Les ions tétrafluoroborate (BF_4^-) ont une forte énergie de liaison avec les atomes $\text{Sn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ et peuvent donc passiver les lacunes d'iode présentes dans le volume. Ils sont utilisés pour stabiliser la pérovskite face à la lumière et diminuer les défauts énergétiques [236].

D'autres additifs sont à base de phényléthylammonium (PEA^+) [237]. Ce cation peut être utilisé pour former des phases 2D de la PK et ainsi passiver les défauts en surface et aux joints de grain [237]. Il permet aussi une meilleure orientation des grains et joue le rôle d'antioxydant en surface pour protéger le volume de la PK [226], [239].

Il existe plusieurs additifs à base d'ions thiocyanate (SCN^-) comme le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ [247], le KSCN [241], le GuaSCN [43], le MASCN [240] ou le NH_4SCN [227]. Ils sont aussi souvent utilisés pour améliorer la cristallinité des couches, la taille des grains et passiver la surface de la PK [43], [241]. Toutefois, ces ions peuvent détériorer la couche si ils sont en excès, même à faible dose [247].

D'autres type d'additifs existent dont les acides qui peuvent réduire l'oxydation de Sn^{2+} comme par exemple le FSA ou le DOPA [242]. Il y a aussi les molécules organiques utilisées pour passiver les défauts [227] ou les métaux dont le Sn^0 utilisé pour une réaction de réduction du Sn^{4+} [224].

Finalement, les additifs semblent tous montrer leur intérêt mais au vu du nombre existant il faut déterminer ceux qui semblent être les plus prometteurs. Pour cela, classer les additifs par groupes, identifier leurs propriétés physico-chimiques et comparer le gain de performances qu'ils apportent à la cellule, peut permettre un choix justifié. Cette étude est effectuée dans la partie III.3.

I.3.4.2. Optimisation des couches de transport

Les couches de transport de part et d'autre de la PK permettent la sélectivité et l'extraction des charges vers les électrodes. Aussi, leur nature détermine la qualité de l'interface avec la PK. Fréquemment ces interfaces sont des lieux de recombinaisons non radiatives privilégiés dues à de mauvais alignements énergétiques, des liaisons pendantes, des lacunes, des impuretés, etc. C'est pourquoi le choix de la couche de transport influe fortement sur les performances de la cellule. De plus, en polarisation p-i-n, l'état de surface du HTL va aussi influencer le greffage et la croissance de la PK en surface. Aussi, l'absorption de la couche va limiter le nombre de photons pouvant être absorbés dans le volume de la PK.

Communément, le PEDOT:PSS est utilisé comme HTL pour les PK Pb/Sn car il a de bonnes propriétés électriques, un alignement énergétique favorable à l'extraction des trous et il est facile à déposer [248]. Néanmoins, cette couche organique est acide et hygroscopique ce qui peut nuire aux performances des dispositifs opto-électroniques [192], [249]. Aussi, l'interface formée entre le PEDOT:PSS et la PK est thermiquement instable [202]. Enfin, le PEDOT:PSS a une absorption parasite non négligeable dans le spectre visible .

La première stratégie envisagée est de modifier les propriétés du PEDOT:PSS par l'ajout d'additifs, de solvants ou de traitement de surface [250]. Par exemple l'utilisation du DMSO permet d'augmenter la conductivité et la transparence de la couche [250], le traitement à l'aide de H_2SO_4 permet d'augmenter la conductivité thermique et électrique [251], l'utilisation d'un ionomère perfluoriné (PFI) peut ajuster le travail de sortie et donc la courbure de bande à l'interface [252], l'ammoniac aqueux peut réguler l'acidité de la solution [253], la modification par un acide oxalique permet un réarrangement du PEDOT et du PSS pour former une surface plus homogène avec un potentiel électrique plus favorable [254], l'ajout d'une très fine couche d'un semi-conducteur organique le PBDB-T:ITIC crée un gradient énergétique pour une extraction plus efficace [255], etc.

La seconde stratégie est simplement de remplacer le PEDOT:PSS. La littérature montre que des cellules avec du PTAA modifié a favorisé la croissance d'une bonne morphologie de la PK avec de plus gros grains grâce au caractère hydrophobe du PTAA [256]. Le NiO_x a montré une meilleure stabilité thermique, [257]. Le PCP-Na, un polymère anionique, semble plus favorable pour le transfert des trous d'une PK pure FA que le PEDOT:PSS [258]. L'utilisation du $SnOCl$ a permis de créer une structure à l'interface réduisant les pertes par réflexion, améliorant la croissance de la PK et sa stabilité à la lumière [259]. Le 4-(7-(4-(bis(4-méthoxyphényle)amino)-2,5-difluorophényle)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-yl) acide benzoïque (2F) est une monocouche auto assemblée utilisée comme HTL pour la PK WBG et la PK NBG qui pour cette dernière permet de réguler la cristallisation rapide, d'avoir une meilleure transparence et de réduire l'oxydation de l'étain [260]. Les nanocristaux d'ITO (NC-ITO) sont utilisés pour améliorer la stabilité thermique, la transparence et peuvent être utilisés comme couche de recombinaison de la cellule PK/PK avec une PK Pb/Sn pure FA [218]. Le 2PACz et le méthylphosphonique acide, MPA, ont été utilisés en combinaison pour former une monocouche autoassemblée dense et permettre une réduction des défauts d'interface et une augmentation de la transparence de la cellule [49].

Enfin la dernière option consiste à supprimer la couche de PEDOT:PSS pour former un contact direct avec le TCO (l'anode). Ce choix est souvent motivé pour une amélioration de la stabilité de la cellule mais les performances des cellules sont plus faibles à cause de la moins bonne sélectivité des charges à l'interface. Pour résoudre cela, l'hydrochlorure de glycine (GlyHCl) a été introduit dans la PK et permet une courbure de bande favorisant l'extraction des trous avec l'ITO [261]. Aussi, le 2-aminoéthanesulfonique acide (taurine) peut modifier la surface de l'ITO pour favoriser le transfert des charges et la croissance de la PK [171].

Pour le cas de l'ETL, le fullerène C_{60} est la couche couramment utilisée. La raison est que le C_{60} possède de très bonne propriété de sélectivité et de mobilité des électrons [262], [263]. Il permet aussi de faire des dépôts conformes à la surface et avec un contrôle fin de l'épaisseur déposée. Néanmoins, l'interface PK/ C_{60} présente de nombreux défauts énergétiques créant des défauts profonds, c'est-à-dire des niveaux énergétiques au milieu de l'énergie de bande interdite [264]. Aussi, le C_{60} est faiblement lié aux couches adjacentes ce qui peut facilement provoquer sa délamination [265]. Pour répondre à cette problématique, il existe d'autres ETLs

pour l'architecture p-i-n qui sont des dérivés de fullerène. Par exemple, Kapil et al. ont montré l'utilisation du PCBM entre la PK et le C₆₀ pour former une interface énergétique « en pointe » et réduire les recombinaisons bande à bande à l'interface [266]. Aussi, une combinaison de deux dérivés du C₆₀, l'ICBA et le CMC, a montré de meilleurs alignements énergétiques à l'interface avec la PK MAPb(I_{0,8}Br_{0,2})₃ minimisant les pertes de V_{oc} et de FF [141]. D'autres études utilisent des couches organiques mais aucune solution ne semble viable industriellement pour le moment ce qui en fait un sujet de recherche privilégié du domaine [267].

Une alternative au remplacement du C₆₀ est l'utilisation de traitements de surface. Cette option est discutée dans la partie I.3.4.3.

A noter que le C₆₀ est utilisé en combinaison avec de la bathocuproïne (BCP) ou du SnO₂ car il y a la formation d'une barrière de Schottky s'il y a un contact direct entre le C₆₀ et la cathode [268], [269]. Bien que cette barrière soit faible, elle ralentit le transfert des électrons et favorise les recombinaisons à l'interface C₆₀/PK, Figure 23 (a). Avec l'ajout d'une couche de BCP, il y a une barrière de potentiel étroite à travers laquelle les électrons peuvent facilement passer par effet tunnel, les charges ne sont pas ralenties et il y a moins de recombinaisons à l'interface PK/C₆₀, Figure 23 (b). Si l'épaisseur de la couche de BCP est trop épaisse, les charges ne peuvent plus passer, s'accumulent dans le C₆₀ et il y a donc plus de recombinaisons à l'interface PK/C₆₀, Figure 23 (c). L'épaisseur optimale de BCP se trouve aux alentours de 5 nm, [268], [270].

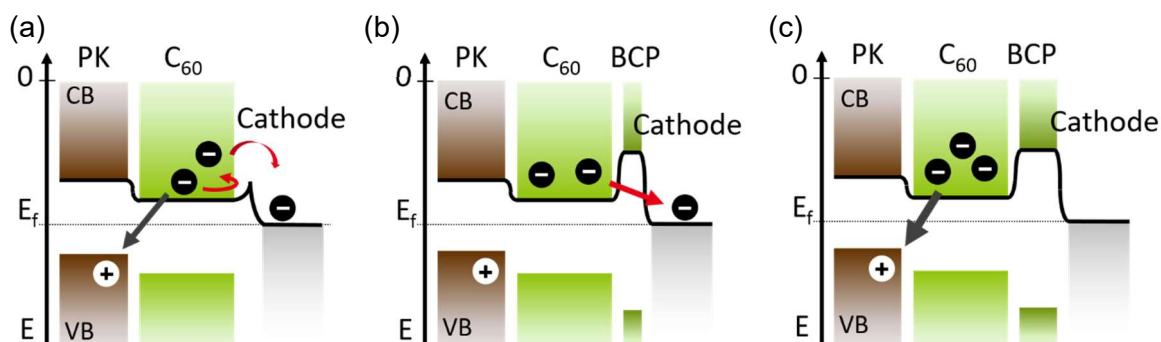


Figure 23 – Schéma du diagramme de bande de l'interface C₆₀/Cathode pour le cas (a) sans, (b) avec une épaisseur optimale et (c) avec trop d'épaisseur de BCP.

I.3.4.3. Traitements de surface

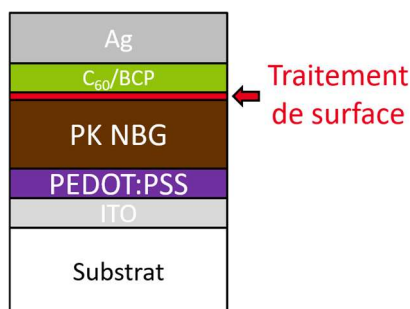


Figure 24 – Schéma d'une architecture classique d'une cellule solaire simple jonction p-i-n superstrate avec une PK NBG et un traitement de surface.

Les traitements de surface font référence à une étape du procédé de fabrication de la cellule solaire après la réalisation de la PK, Figure 24. Ces traitements peuvent être réalisés par dépôt physique ou par voie solvant. En général, l'épaisseur ajoutée est de l'ordre de quelques nanomètres, soit très faible vis-à-vis des autres couches de la cellule.

Les traitements de surface sur la PK NBG sont utilisés pour cinq raisons : (i) Améliorer la qualité de la pérovskite (cristallinité, rugosité, ...), (ii) Réduire la quantité de Sn^{4+} en surface car ils piègent les charges photogénérées et augmentent la concentration de trous, (iii) passiver les défauts de surface de la PK comme les lacunes, les interstitiels ou les impuretés, (iv) améliorer les propriétés électriques et énergétiques de l'interface et (v) réduire l'impact du C_{60} en contact direct avec la PK.

Dans le cas le plus commun, l'ETL utilisé est le fullerène C_{60} et l'interface formée avec la PK présente de nombreux défauts énergétiques, voir I.3.4.2 [264]. Ainsi, l'utilisation de traitements de surface vise aussi à améliorer la qualité de l'interface PK/ C_{60} .

Dans la littérature les études portent principalement sur l'interface PK WBG/ C_{60} car cette interface est particulièrement critique pour les pertes sur le V_{oc} et le FF, [271]. Mais certains traitements de surface sont utilisés pour plusieurs PK différentes (PK NBG et PK WBG). Il est aussi possible de s'inspirer des traitements utilisés pour les PK WBG pour développer de nouvelles méthodes de passivation de la PK NBG.

L'interface PK NBG/ C_{60} présente moins de pertes qu'avec une PK WBG car il n'y a pas d'effet Hoke (voir I.2.4). Néanmoins, la nature plutôt dopée p de la PK NBG à cause des lacunes d'étain crée des défauts de surface et un mauvais alignement énergétique avec le C_{60} . Il y a donc un intérêt fort de passiver l'interface. De manière générale si l'ajout d'une couche intermédiaire n'ajoute pas de défauts supplémentaires à l'interface, le fait d'augmenter la distance physique entre la PK et le C_{60} diminue la probabilité des recombinaisons à l'interface, Figure 25.

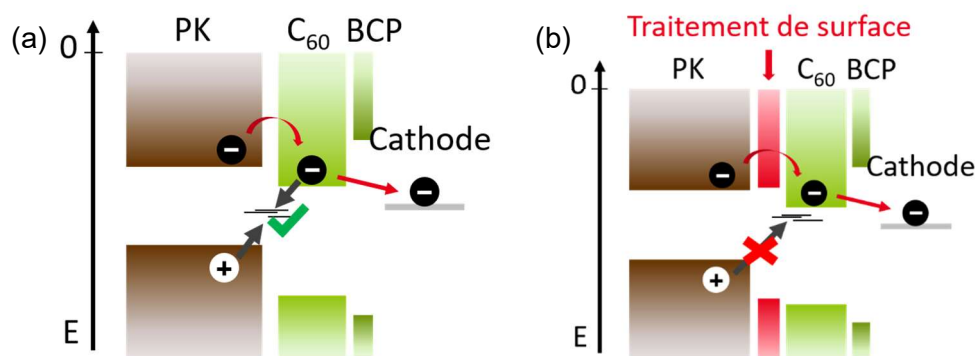


Figure 25 – Schéma de diagramme de bande de l'interface PK/ETL pour une cellule simple jonction p-i-n classique (avec C_{60} /BCP comme ETL) (a) sans et (b) avec traitement de surface de la PK. Les flèches grises représentent les recombinaisons bande à bande et les flèches rouges les transferts électroniques.

Dans la littérature, les molécules basées sur des sels diammonium : les iodures de éthyldiammonium (EDAI_2) [227], de 1,3-propyldiammonium (PDAI_2) [138] ou de 1,4-butyldiammonium (BDAI_2) [259] sont souvent utilisées [186]. Ces molécules ont permis d'ajuster la courbure de bande de la pérovskite à l'interface avec le C_{60} pour favoriser le transfert des charges. De plus, les ions NH_4^+ peuvent se lier facilement aux lacunes d'étains et donc stabiliser la PK face à l'oxygène. Par déprotonation elles peuvent aussi former une

liaison NH_2^- avec les cations A, voire former des pérovskites 2D qui ont des bonnes propriétés de transfert électrique et d'alignement énergétique avec le C_{60} . Aussi, la longueur de la chaîne alkyle semble avoir une importance car le PDAI_2 donne de meilleures performances en cellule que le BDAI_2 mais la raison n'a pas encore été identifiée [138].

La stratégie de former des PK 2D en surface de la PK 3D est assez répandue [39]. Ces structures peuvent améliorer la stabilité de la cellule en réduisant l'oxydation de surface. Les cations phényléthylamine (PEA^+) [237], [272], dopamine (DAH^+) [273], 3-(aminométhyl) piperidinium (3-AMP) [245], sont des exemples de molécules utilisées pour former des PK 2D en surface. Le record actuel des PK Pb/Sn utilise même une structure 3D de PK WBG de 50 nm sur la PK Pb/Sn pour réaliser un gradient énergétique favorable à l'interface [170].

Pour aller plus loin il est possible de s'inspirer de la littérature sur la passivation de l'interface PK WBG/ C_{60} . Par exemple, de très fines couches (environ 1 nm) de métaux fluorés ont montré de bonnes efficacités dans la passivation de cette interface pour les PK WBG, notamment le LiF et le MgF_x [274], [275]. Ces couches ont permis d'augmenter la V_{oc} via une amélioration du gradient énergétique à l'interface. De même, les sels de piperazinium (PI) sont utilisés pour réduire les pertes de V_{oc} [276]. Aussi, de fines couches d'alumine (Al_2O_3) ont montré leur intérêt dans la stabilité des cellules et l'amélioration de l'interface [135].

1.3.4.4. Optimisations du courant photogénéré

Le changement de couches de transport et l'amélioration de la qualité de la PK (conversion, transport, etc.) sont des paramètres influençant le courant en sortie de la cellule. Cependant, ce ne sont pas des paramètres facilement accessibles et modifiables. C'est pourquoi, la suite présente l'optimisation du courant photogénéré en jouant sur le trajet lumineux et ne dépend que des indices optiques et/ou de la morphologie des couches.

Le courant d'une cellule solaire dépend de son architecture. C'est-à-dire que dans une configuration de cellule tandem l'optimum ne sera pas le même que pour une cellule simple jonction. Les raisons sont le changement du nombre de couches, d'indices optiques et donc de jeux d'interférences. De plus, le courant dépend aussi du type de spectre incident ce qui signifie que le point d'opération de la cellule en extérieur va dépendre de la position géographique, de la météo, de la température, etc. Pour le cas d'une cellule tandem monolithique qui a une contrainte d'équilibrage des courants entre les deux sous-cellules, cela peut être critique [159]. Néanmoins, dans la recherche en laboratoire, le spectre est standardisé au AM 1.5G et ces problématiques ne rentrent pas dans le cadre de cette thèse.

Dans ce cadre, l'optimisation du courant photogénéré consiste à maximiser l'absorption et la conversion du courant dans la PK NBG peu importe la longueur d'onde pour les cellules simple jonction, et entre 700 et 1100 nm pour le cas de la cellule tandem car le reste est absorbé par la PK WBG. La PK NBG a un coefficient d'absorption plus faible que la PK WBG [277]. Par conséquent, pour augmenter l'absorption il faut augmenter la longueur du chemin optique et donc la probabilité que le photon soit absorbé dans la couche, Figure 26.

Une première méthode consiste simplement à augmenter l'épaisseur de la couche, Figure 26 (b). Expérimentalement, l'épaisseur maximale atteinte est aux alentours de 1,2 μm et peut rapidement être limitée par la longueur de diffusion des charges [239]. L'amélioration de la longueur de diffusion et du temps de vie des charges peut donc directement être liée à l'augmentation du courant photogénéré si l'épaisseur de la PK ne limite pas l'extraction des charges. Aussi, les phénomènes d'interférences au sein de la cellule peuvent influencer la quantité de lumière absorbée par les PK. Pour ajuster ces phénomènes, le plus courant est

d'utiliser des simulations optiques de l'empilement et d'ajuster l'épaisseur des couches pour minimiser les interférences et les réflexions parasites [159], [278].

Deuxièmement, il est possible de créer une texturation de surface pour piéger la lumière. Cette méthode est standardisée pour la technologie silicium mais ne l'est pas pour les technologies PK pour le moment [279]. La texture piège la lumière en la diffusant à l'interface, Figure 26 (c). L'ensemble de la cellule peut être texturée si les méthodes de dépôt permettent un dépôt conforme au substrat. Pour la PK déposée à la tournette, seule une partie des interfaces est texturée. Par exemple, Wang et al. réalisent une cellule PK NBG avec une texturation de la surface HTL/PK à l'aide d'une résine et obtiennent un J_{sc} de 33,8 mA/cm² pour la meilleure cellule [157], [280]. Aussi, l'addition d'une feuille texturée sur le substrat peut aider à piéger la lumière [102]. D'autres méthodes consistent à texturer la surface à l'aide de gravure laser [281].

Une troisième méthode consiste à minimiser les pertes par réflexion aux interfaces entre un milieu 1 et un milieu 2 à l'aide de couches antireflets (ARC), Figure 26 (d). Les ARC ont un indice optique intermédiaire entre le milieu 1 et 2 et créent ainsi un gradient d'indice pour réfracter moins fortement la lumière [282]. Pour cela le MgF₂ ou le LiF peuvent être de bons candidats [93], [156].

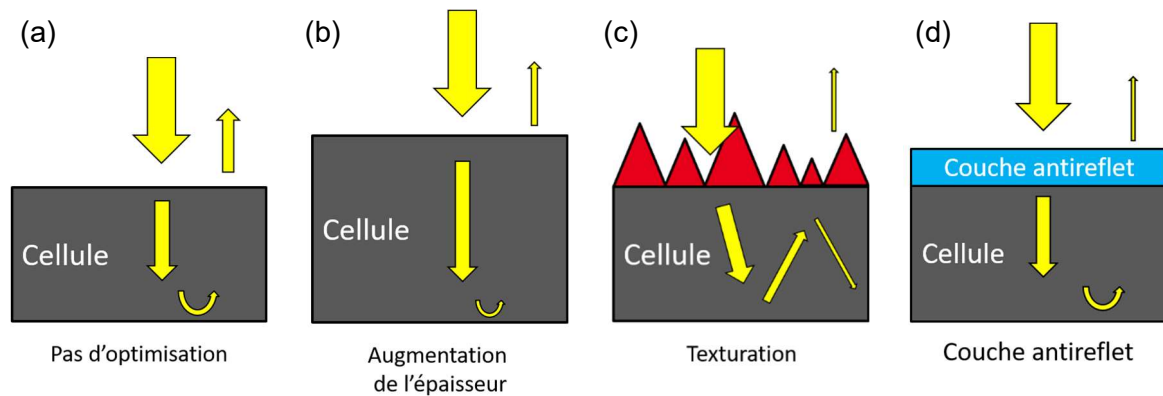


Figure 26 – Schéma du trajet lumineux dans une cellule solaire (a) non optimisée, (b) avec une plus grande épaisseur de l'absorbeur, (c) avec une texturation de surface et (d) avec une couche antireflet.

I.4. Conclusions et perspectives pour la thèse

Les recherches sur les PK sont nombreuses et un engouement certain est présent pour ce matériau de par ses propriétés opto-électroniques avantageuses pour des applications en micro-électroniques et en photovoltaïque. La PK se positionne comme un nouveau type de technologie PV pouvant être utilisé en simple jonction ou en architecture tandem. Parmi les possibilités, les cellules tandem toutes pérovskites polarisées p-i-n orientées superstrates sont celles qui feront l'objet de cette thèse. Pour cela, il est nécessaire de former un couple de PK avec une PK WBG et une PK NBG dont les énergies de bandes interdites sont de 1,7 eV et 1,2 eV environ. Les deux sous-cellules sont reliées par une jonction de recombinaison avec des propriétés d'imperméabilité aux solvants pour pallier les problématiques de redissolution des couches sous-jacentes lors du dépôt à la tournette de la sous-cellule NBG. Les défis de cette cellule PK/PK reposent sur la qualité des absorbeurs, des interfaces et de la jonction de recombinaison, avec un accent particulier sur la sous-cellule NBG. Cette PK NBG à base de Pb et de Sn présente de nombreux défauts de part la facile oxydation du Sn. Par conséquent, l'utilisation d'additifs anti-oxydants ou réducteurs de Sn⁴⁺ sont souvent utilisés. De plus, les

interfaces PK/C₆₀ présentent des recombinaisons non radiatives et leur passivation est nécessaire pour une bonne extraction des charges et donc de meilleur rendement des cellules. La stratégie adoptée par la suite est de se focaliser sur la simple jonction PK NBG et son optimisation, puis de réaliser une PK WBG avec l'énergie de bande interdite adéquate, et enfin de développer une RJ pour relier les deux sous-cellules. Une fois les premières cellules PK/PK créées, les optimisations faites sur les architectures simple jonction pourront être implémentées en cellules tandem.

Chapitre II. Méthodes expérimentales

Résumé de chapitre :

Le Chapitre II détaille les méthodes expérimentales utilisées lors de cette thèse. La première partie II.1 se focalise sur les méthodes utilisées pour la fabrication des cellules :

- La tournette pour les couches de PK, SAMs, PEDOT:PSS et TS,
- L'évaporation thermique pour les couches de Cr, Au, Ag, C₆₀ et BCP,
- La PVD pour la couche d'ITO,
- L'ALD pour les couches de SnO_x et d'Al_xO_y.

La seconde partie II.2 développe les techniques de caractérisations utilisées selon quatre familles : opto-électroniques, morphologiques, spectroscopiques et photoluminescences. Les principes physiques sont abordés mais le focus se base sur l'utilisation de ces techniques pour la caractérisation de couches PK. Les instruments et paramètres clés des mesures sont aussi donnés.

II.1. Procédés de fabrication

La fabrication des cellules solaires à base de pérovskite consiste à empiler successivement des couches les unes sur les autres. L'empilement complet pour une cellule NBG est donné sur la Figure 27 (a). La forme de la cellule est détaillée sur la Figure 27 (b). L'aire de la cellule solaire est définie par la superposition de l'électrode d'Ag avec l'ITO.

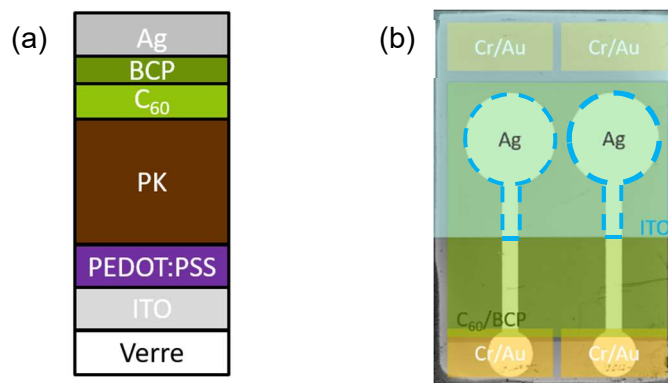


Figure 27 – (a) Schéma de l'empilement des couches pour une cellule solaire simple jonction NBG. (b) Photo d'un substrat avec deux cellules en forme d'haltère. Les zones surlignées correspondent aux dépôts masqués lors d'une évaporation thermique (Ag, Cr/Au, C₆₀/BCP) ou une gravure laser (ITO). La zone en pointillé correspond à la cellule solaire.

II.1.1. Préparation des substrats

Le substrat utilisé pour déposer la première couche est du verre commercial de VisionTek de 2,5 x 1,7 cm² sur lequel une couche d'ITO de 210 nm a été déposée par PVD, voir II.1.5. La couche d'ITO est gravée sur 7 mm.

La première étape du procédé est de laver les substrats verre (V)/ITO pour éliminer les poussières, les matières organiques et améliorer l'homogénéité de surface des cellules par la

suite. Pour cela, les substrats sont plongés successivement deux fois dans l'acétone, deux fois dans l'IPA et trois fois dans l'eau déminéralisée (EDI) pendant 5 min dans un bain à ultrasons. Ils sont ensuite séchés une première fois avec un flux d'air puis dans une étuve à 120 °C entre 1h et 12h ⁵.

Une évaporation thermique d'une couche de chrome (Cr) de 10 nm puis d'une couche d'or (Au) de 40 nm est réalisée pour améliorer la prise de contact lors de la mesure. Le chrome sert à augmenter l'adhérence de l'or.

II.1.2. Matériaux

Les matériaux utilisés sont le V/ITO et le V/FTO de VisionTek, le diiodure de plomb (PbI₂), le 2PACz et le MPA de TCI, le diiodure d'étain (SnI₂) de Fisher Scientific, l'iodure de formamidinium (FAI), l'iodure de méthylammonium de Geatcells Solar, l'iodure de césium (CsI), le fluorure d'étain (SnF₂), la poudre d'étain (Sn⁰), le bromure de plomb (PbBr₂), l'éthane 1,2-diammonium (EDA₁₂), l'iodure de rubidium (RbI), le thiocyanate de plomb (Pb(SCN)₂), le formamidine sulfonic acide (FSA), la bathocuproïne (BCP), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétate d'éthyle (EA), l'isopropanol (IPA) de Sigma Aldrich, le PEDOT:PSS P VP AI 4083 de CLEVIO, le C₆₀ de CREAPHYS, l'argent (Ag), l'or (Au), le chrome (Cr) de NEYCO.

II.1.3. Formulation de la pérovskite

La PK est déposée par voie liquide à la tournette, voir II.1.4. Il est donc nécessaire de réaliser une dissolution des éléments composant la PK pour former une encre de PK avant le dépôt. Cette étape s'appelle la formulation de la PK. Les poudres sont pesées avec une balance de précision puis dissoutes en ajoutant des solvants et en agitant les solutions avec un barreau aimanté entre 2h et 24 h à 40 °C. Le temps de dissolution ne semble pas avoir d'impact sur les performances PV, Figure 28.

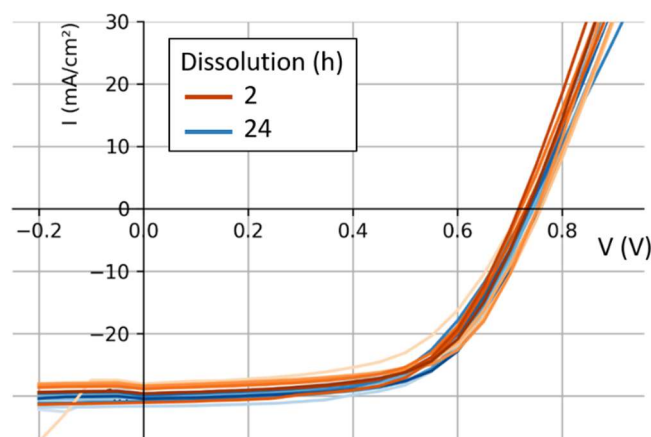


Figure 28 – Courbes JV de cellules simple jonction NBG avec variation du temps de dissolution de l'encre de PK.

Les poudres utilisées pour la formulation de la PK NBG FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I₃ sont : le SnI₂, le PbI₂, le FAI et le CsI. Les additifs SnF₂ et Sn⁰ sont aussi ajoutés à cette étape, voir III.1.2. Les poudres sont dissoutes dans du DMF et du DMSO à un ratio 2 pour 1 (ou 4 pour 1) lorsque

⁵ Il ne semble pas y avoir d'influence sur la qualité du lavage en fonction du temps de séchage dans l'étuve.

la concentration de PK visée est de 2 M (ou 1,4 M). Le tout est mélangé pendant 4 h à 12 h à 40 °C.

La PK WBG $FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(I_xBr_{1-x})_3$ est formulée à 1,4 M avec les poudres : PbI_2 , dibromure de plomb ($PbBr_2$), FAI et Csl. Deux méthodes sont employées pour la formulation : avec trois pilluliers (3P) ou avec un pillulier (1P).

La méthode 3P consiste à dissoudre le PbI_2 et le FAI dans du DMF et du DMSO dans un premier pillulier puis du $PbBr_2$ dans du DMF et du DMSO dans un second pillulier et enfin du Csl dans du DMSO dans un dernier pillulier. Cette méthode est la méthode de référence du laboratoire.

La seconde méthode 1P mélange simplement toutes les poudres dans un seul pillulier avant de les dissoudre dans du DMF et du DMSO avec un rapport 4 pour 1.

II.1.4. Dépôts des couches par voies liquides

La technique utilisée pour le dépôt des couches par voie liquide est la tournette. Elle consiste à faire tourner les échantillons et à déposer une encre en surface. L'encre est soumise aux forces centrifuges et s'étale en surface de l'échantillon. Le programme de la tournette consiste à régler le temps, la vitesse et l'accélération des échantillons. Une fois le programme terminé, les échantillons sont déposés sur une plaque chauffante pour faire évaporer les solvants résiduels. Cette étape s'appelle le recuit. La Figure 29 détaille ces étapes pour le dépôt d'une couche de PK.

Les couches de PK, de PEDOT:PSS, de SAM et de traitement de surface (TS) sont déposées à la tournette. Les dépôts de PK, SAM et TS sont réalisés dans une BAG avec une atmosphère N_2 . Les programmes utilisés pour le dépôt des différentes couches sont détaillés dans le Tableau 2.

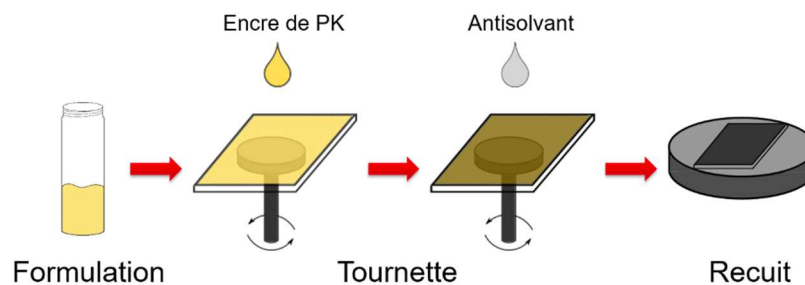


Figure 29 – Etapes de fabrication de la couche de PK par voie liquide.

La qualité du dépôt de PK à la tournette dépend de l'encre utilisée, de l'atmosphère pendant le dépôt et du programme utilisé [72], [73], [80], [283], [284]. Durant la rotation de l'échantillon, un anti solvant est ajouté pour amorcer une cristallisation homogène de la couche de PK. Cet antisolvant aide à chasser les solvants et donc accélère la cristallisation de la PK, [121], [285]. Pour la PK NBG, les vitesse / temps / accélération de la tournette sont de 1000 rpm / 5 s / 200 rpm/s puis de 4000 rpm / 40 s / 1000 rpm/s. 300 μ L d'acétate d'éthyle (EA) est ajoutés à 20 s avant la fin de la rotation, Figure 29. Enfin, un recuit de 45 min est effectué à 100 °C. Les paramètres détaillés sont ceux utilisés pour la PK NBG $FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$ à 2 M avec 10 % SnF_2 rel. SnI_2 et 5 mg/mL Sn^0 . Ils ont été choisis en fonction du savoir faire du laboratoire, de la littérature et d'expériences préliminaires sur des substrats V/ITO/PEDOT:PSS/PK.

Pour la PK WBG, le programme est 1000 rpm / 5 s / 200 rpm/s puis 6000 rpm / 20 s / 4000 rpm/s. 150 μ L de chlorobenzène (CB) est ajoutés à 5 s avant la fin de la rotation. Enfin, les échantillons sont recuits 1 h à 100 °C.

Couche	v	t	a	AS	V _{AS}	t _{AS}	t _{recuit}	T
	rpm	s	rpm/s		μ L	s		°C
SAM	3000	30	3000				10'	100
PEDOT:PSS	5000	30	2500				1 h	180
PK NBG	1000	5	200					
	4000	40	3000	EA	300	20	45'	100
PK WBG	1000	5	1000					
	6000	20	1000	CB	150	5	1 h	100
TS	4000	20	1333				5'	100

Tableau 2 – Paramètres pour le programme de la tournette et le recuit en fonction de la couche déposée. Les programmes de la PK ont deux étapes de tournette successives. t_{AS} fait référence au temps d'injection de l'antisolvant avant la fin de la rotation.

Le Tableau 2 ne précise pas le volume de solution injecté car les dépôts se font de manière statique, c'est-à-dire que la solution est injectée sur toute la surface de l'échantillon avant le début de la rotation. Pour les cellules tandem PK/PK, il est néanmoins nécessaire d'injecter les solvants après le début de la rotation pour réduire le temps de contact entre l'empilement et les solvants et ainsi limiter les dégradations face aux solvants, voir IV.3.3. Cette méthode s'appelle un dépôt à la tournette dynamique. Le volume injecté est précisé dans le Tableau 3 et dépend de la solution et de la taille des substrats.

Couche	PEDOT:PSS	PK NBG	TS
Volume	Une goutte	200 μ L	120 μ L

Tableau 3 – Volume injecté lors d'un dépôt dynamique à la tournette en fonction de la couche sur des échantillon 2,5 x 1,7 cm².

II.1.5. Dépôts des couches par voies physiques

Les trois techniques de dépôt par voie physique utilisées pour la fabrication des cellules sont l'évaporation thermique (TE), le dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation cathodique (PVD) et le dépôt par couches atomiques (ALD).

L'évaporation thermique consiste à sublimer un solide en le chauffant dans une chambre à vide ($< 1 \times 10^{-6}$ mbar). Le gaz généré forme un cône d'évaporation entre la source (le solide chauffé) et les substrats. Les particules sublimées se déposent en surface des échantillons [286]. Il est possible d'ajouter un masque entre la source et les substrats pour ajouter un motif à la couche évaporée. Le contrôle de l'épaisseur déposée se fait en fonction de l'intensité utilisée pour chauffer le creuset dans lequel est déposé le matériau (chauffe par effet Joule). La précision est de l'ordre de l'angström. La position des substrats dans le porte échantillon

influence l'épaisseur déposée et la taille du motif car le porte substrat est fixe et la source non centrée, Figure annexe 1 et Figure annexe 2. Les matériaux déposés par cette technique par la suite sont l'Au, le Cr, l'Ag, le C₆₀, la BCP et le MgF_x.

La PVD et l'ALD sont utilisés pour déposer les couches d'ITO (PVD), de SnO_x et de Al_xO_y (ALD). Ces couches sont notamment utiles pour la fabrication de la jonction de recombinaison des cellules tandem PK/PK. L'ALD permet de former une couche dense et conforme à la surface. La PVD est un dépôt plus rapide (10 min comparés à 2 h environ) permettant de former des couches d'ITO conforme et homogène. Les mécanismes de dépôts liés à ces techniques sont disponibles dans la littérature [287], [288].

II.2. Caractérisations

Cette seconde partie aborde les techniques de caractérisations utilisées pour analyser les cellules ou les couches composant l'empilement. Les mécanismes physiques des techniques ne sont pas tous décrits mais des détails spécifiques à la caractérisation des couches de PK et des cellules solaires sont donnés.

II.2.1. Mesures opto-électroniques

Les mesures opto-électroniques sont une technique de caractérisation où l'échantillon est mesuré électriquement sous un biais lumineux. Il est donc nécessaire d'avoir une prise de contact sur l'échantillon à sonder pour réaliser les mesures. Les techniques détaillées par la suite sont les mesures courant-tension (JV), l'efficacité quantique externe (EQE) et le courant limité par charge d'espace (SCLC).

II.2.1.1. Courant-tension

Les mesures JV permettent d'obtenir les paramètres PV des cellules solaires. Cette technique est donc utilisée pour chaque cellule afin de déterminer leurs performances. La mesure consiste à faire un balayage en tension et à mesurer le courant en sortie pour chaque valeur de tension imposée avec un Keithley 2600. Le tracé final donne une courbe JV, Figure 30 (a). Les paramètres de référence de cette courbe sont le courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (PCE). Le facteur de forme est défini par l'équation (II.2.1) et le PCE par l'équation (II.2.2).

$$FF = \frac{P_{mpp}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{mpp}V_{mpp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (II.2.1)$$

$$PCE = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \quad (II.2.2)$$

Les résistances proches de la tension nulle, R_{oc} , de série, R_s , et de courant de fuite, R_{sh} , sont aussi définies sur la Figure 30 (a). Sur le schéma, la R_{oc} et la R_s sont égales mais en pratique, et surtout dans le cas des cellules solaires avec PK, il y a une différence.

Pour une cellule solaire tandem 2T, la courbe JV est similaire à une cellule simple jonction mais elle peut être décomposée à l'aide des courbes JV des cellules simple jonction, Figure 30 (b). La V_{oc} de la cellule tandem est la somme des V_{oc} des cellules simple jonction et le J_{sc} tandem est le plus faible J_{sc} entre la cellule WBG et la cellule NBG filtrée par la PK WBG.

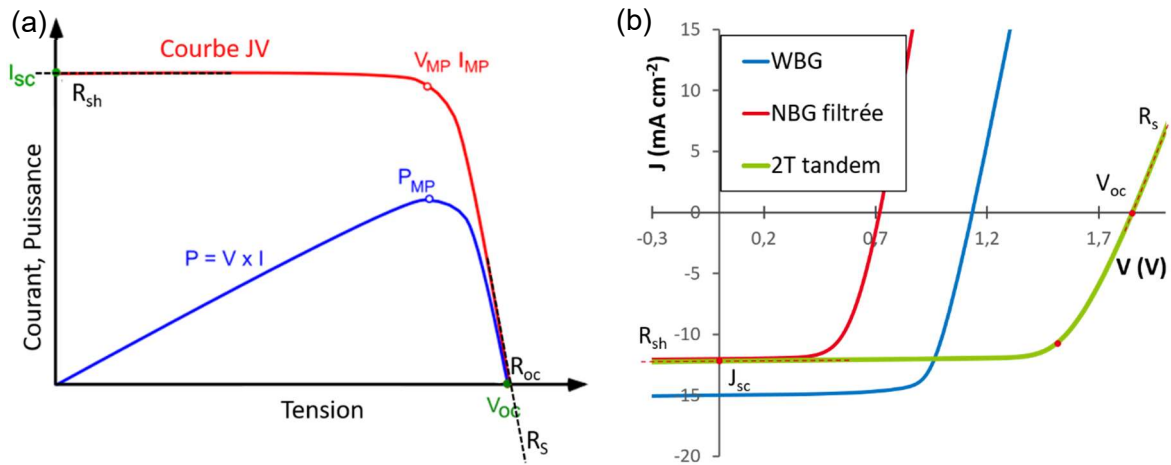


Figure 30 – (a) Courbe JV et courbe de puissance d’une cellule silicium avec annotations des paramètres PV. Figure extraite du site pveducation.org. (b) Courbes JV d’une cellule tandem, d’une cellule WBG et d’une NBG filtrée par une cellule WBG.

Dans le cas des cellules solaires à base de PK, les migrations ioniques influencent les valeurs mesurées et la forme des courbes en fonction des paramètres de mesure, notamment la vitesse de balayage [204]. Ainsi, pour s’affranchir de cette problématique, les paramètres des cellules sont aussi mesurés avec des temps d’intégration longs (20 s comparés à 20 ms). Ces mesures sont nommées « valeurs suivies ». Le paramètre de sortie est la valeur moyenne des dix derniers points de la mesure. Pour le rendement, un algorithme de recherche du point de puissance maximum (P_{mpp}^t) est utilisé puis le facteur de forme (q-FF) est recomposé à l’aide des trois autres valeurs suivies (P_{mpp}^t , V_{oc}^t , J_{sc}^t), équation (II.2.3).

$$q\text{-FF} = \frac{P_{mpp}^t}{J_{sc}^t V_{oc}^t} \quad (\text{II.2.3})$$

En général ces valeurs sont plus fiables que les valeurs récupérées des courbes JV mais dans le cas où les cellules ne sont pas stables sur un temps d’intégration de 20 s alors la méthode est caduque. Les résultats montrés dans la thèse explicitent s’ils sont issus des valeurs extraites des courbes JV ou des trackings. Aussi, P_{mpp} est exprimée en pourcentage car elle est normalisée avec la puissance incidente de 100 mW/cm².

L’illumination utilisée durant la mesure est faite à l’aide d’un simulateur solaire Newport Oriel avec une lampe xénon (Xe) calibrée à 100 mW/cm² à 25 °C en utilisant une cellule de référence en silicium filtrée entre 300 nm et 1100 nm et certifiée au Fraunhofer ISE, pour reproduire le spectre solaire AM 1.5 G. Pour certaines cellules avec une PK WBG, la cellule de référence est filtrée entre 300 nm et 800 nm. Cela permet de mieux reproduire le spectre AM 1.5 G sur la plage de longueur d’onde d’absorption de la PK WBG (300 – 750 nm). Néanmoins, cette méthode n’est pas adaptée pour des cellules absorbant au-delà de 800 nm car le spectre de la lampe Xe montre des pics de fortes intensités après 800 nm qui ne sont pas pris en compte lors d’une calibration avec une cellule Si filtrée 300 – 800 nm, Figure 31. Par conséquent, utiliser cette méthode de calibration surestime le courant des cellules simple jonction NBG et tandem PK/PK. L’utilisation d’un simulateur à LED permettrait de reproduire plus efficacement le spectre AM 1.5 G et donc d’évaluer avec plus de précisions les performances des cellules.

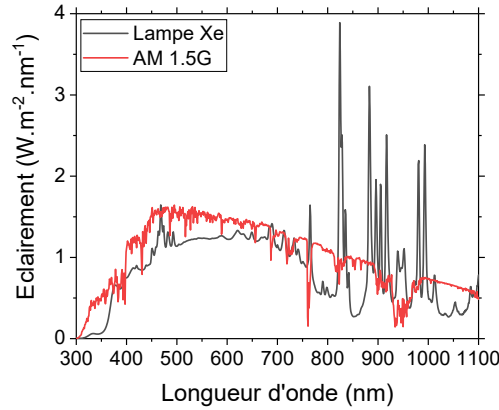


Figure 31 – Eclairement incident du spectre AM 1.5 G et d'une lampe xénon (Xe).

Pour les cellules tandem PK/PK, il est possible d'utiliser une LED infrarouge (IR) à 950 nm pour ne prendre en compte que la contribution de la sous-cellule NBG. Le mécanisme se base sur la présence de courant de fuite dans la cellule WBG permettant de laisser passer le courant photogénéré par la PK NBG à l'aide de la LED IR. Bien que la courbe JV ne ressemble en rien à une courbe similaire à la cellule NBG, la valeur de la V_{oc} observée est proche de la valeur de la sous-cellule NBG. Ainsi, il est possible d'extraire la V_{oc} de la sous-cellule NBG à l'aide de cette technique et de déduire la V_{oc} de la sous-cellule WBG en faisant la différence avec la V_{oc} tandem. Cette technique atteint rapidement ses limites lorsque la cellule présente peu de courant de fuite.

II.2.1.2. Efficacité quantique externe

L'EQE est défini par le rapport entre le nombre d'électrons récupérés sur le nombre de photons incidents, équation (II.2.4). Il quantifie donc l'efficacité de conversion de la lumière en électrons en fonction de la longueur d'onde. Les détails techniques pour comprendre le fonctionnement d'un instrument de mesure d'EQE sont détaillés dans l'article de Wisnu Ananda [289].

$$EQE = \frac{nb\ electron}{nb\ photons} \quad (II.2.4)$$

A partir de cette mesure il est possible de calculer la réponse spectrale, $s(\lambda)$, et par la suite d'intégrer le tout pour obtenir un J_{sc}^{EQE} comparable au J_{sc}^{JV} , équations (II.2.5).

$$J_{sc} = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\lambda) d\lambda = \frac{q}{hc} \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda EQE(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (II.2.5)$$

Avec $S(\lambda)$ le spectre lumineux choisi ⁶, q la charge universelle, h la constante de planck et c la vitesse de la lumière.

Pour une cellule tandem, l'EQE est une technique particulièrement importante car elle permet de différencier le courant généré dans les sous-cellules [290], Figure 30 (b). Pour cela, une des deux sous-cellules est biaisée à l'aide d'une LED : soit bleue pour la mesure de la sous-cellule NBG, soit IR pour la mesure de la sous-cellule WBG. La cellule biaisée produit un

⁶ Le spectre de la lampe Xe calibré 300 nm à 1100 nm est choisi pour une meilleure comparaison aux valeurs obtenues par mesures JV.

courant supérieur à la cellule sondée (donc elle ne limite pas le courant) et ferme le circuit électrique pour permettre le transport des charges de part et d'autre des électrodes. Néanmoins, la photogénération dans la cellule biaisée impose une tension à la cellule ce qui peut influencer la valeur du courant mesuré en sortie si la cellule présente une faible R_{sh} [291]. Ainsi, un biais de tension est aussi imposé aux bornes de la cellule durant la mesure pour s'affranchir de cette problématique. Il doit être correctement ajusté pour donner une mesure fiable, Figure annexe 3 (a).

Les difficultés rencontrées au laboratoire avec l'EQE Oriel 200 proviennent principalement de la prise de contact et de la nature des échantillons. Les courants de sortie lors d'une mesure sont faibles (μA) et un mauvais contact peut fortement influencer leur valeur. Aussi, les cellules sensibles à l'oxygène ne sont pas protégées de l'atmosphère car les mesures sont faites à l'air. Cela peut influencer la mesure et donner des valeurs non comparables à celles obtenues par JV. Néanmoins, bien que le J_{sc} des cellules avec PK NBG soit fortement sensible à l'oxygène, il a été observé que cinq jours après des mesures EQE d'une durée de 2 h, le courant de sortie n'avait pas varié (bien que le V_{oc} ce soit dégradé), Figure annexe 3 (b).

II.2.1.3. Courant limité par charge d'espace

La SCLC est une technique nécessitant une fabrication particulière de l'échantillon. C'est-à-dire que la cellule doit être unipolaire, soit avec deux collecteurs de charge du même type. Cette configuration permet de créer un environnement sans barrières de potentiel pour les électrons (les trous) libres lorsqu'il y a deux ETLs (HTLs) de part et d'autre de la PK, Figure 32. Dans le cas idéal, le niveau de Fermi est aligné avec la bande de conduction (valence) et les électrons (trous) sont considérés comme des charges libres.

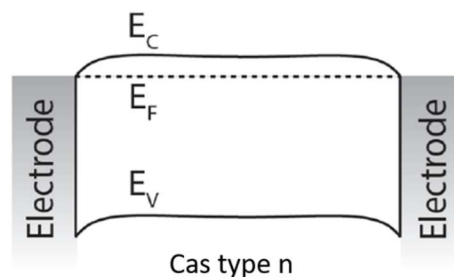


Figure 32 – Diagramme de bande idéal d'une cellule unipolaire type n.

La mesure SCLC consiste à faire un balayage en tension et une mesure du courant dans le noir. Le tracé de la courbe se fait en échelles logarithmiques et peut être divisé en trois régions distinctes : la région ohmic, la région de remplissage des trous et la région de courant limité par charge d'espace, Figure 33 (a).

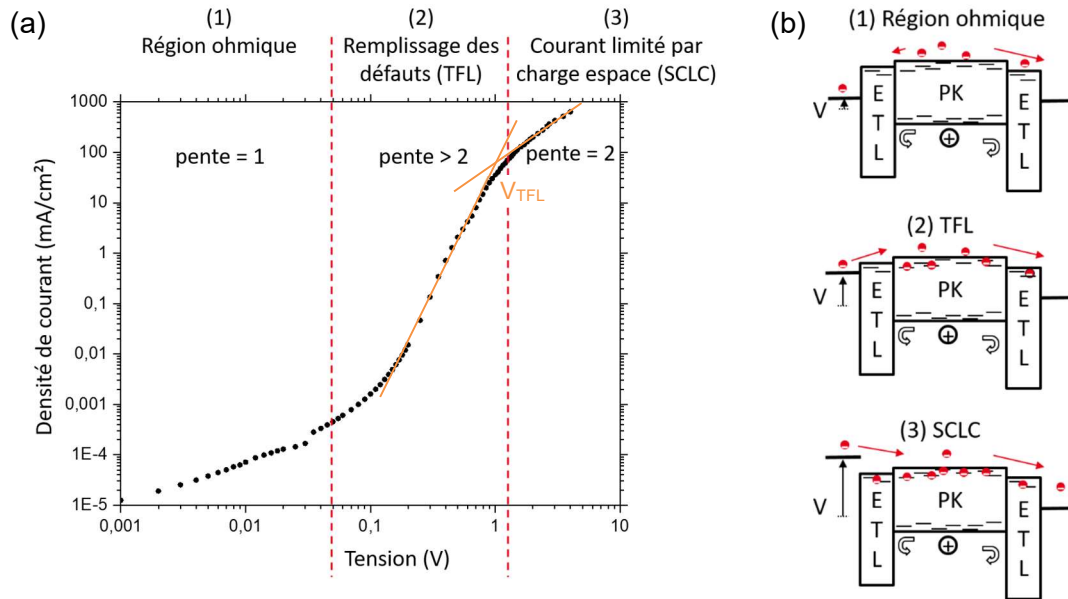


Figure 33 – (a) Courbes SCLC avec annotations des différentes régions, la pente théorique associée et les modélisations linéaires des régions TFL et SCLC pour identifier la valeur V_{TFL} . (b) Diagramme de bande d'une cellule unipolaire type p en fonction de la tension imposée.

Chaque région de la courbe SCLC a une interprétation physique et donne des informations sur la qualité de l'empilement [292], [293]. La région ohmique est décrite simplement par la loi d'Ohm et correspond à une circulation des électrons avec une résistance série, R , équation (II.2.6) et Figure 33 (b1). La région intermédiaire est le moment où les charges libres remplissent progressivement les pièges à charges présents dans l'absorbeur, aux interfaces et dans les couches de transport, Figure 33 (b2). Enfin, la dernière région est le stade où les pièges ont été remplis et la tension imposée est suffisamment grande pour que le courant soit proportionnel à la mobilité des charges, μ , au sein de l'empilement, c'est la loi de Mott-Gurney [294], équation (II.2.7) et Figure 33 (b3).

$$J_{ohm} = \frac{1}{RA}V \quad (II.2.6)$$

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\epsilon\mu \frac{(V - V_{BI})^2}{L^3} \quad (II.2.7)$$

$$V_{TFL} = \frac{qN_tL^2}{2\epsilon} \quad (II.2.8)$$

A est l'aire de la cellule, L est l'épaisseur de l'empilement, ϵ est la constante diélectrique du matériau, V_{BI} est la tension interne, q est la charge élémentaire et N_t est la densité de pièges.

De la courbe SCLC il est possible de déduire la tension caractéristique de remplissage des pièges, V_{TFL} . Expérimentalement, cette tension correspond à l'intersection des modélisations linéaires des régions TFL et SCLC, Figure 33 (a). Il a été démontré que cette tension était proportionnelle à la densité de pièges au sein de l'empilement, équation (II.2.8) [295].

Ainsi, les mesures SCLC permettent d'obtenir la densité de pièges à électrons (à trous) pour un empilement unipolaire type n (type p). Ainsi, une information sur la qualité de l'absorbeur et des interfaces peut être extraite. Toutefois, la modification de l'empilement pour réaliser des

cellules unipolaires peut rajouter des défauts aux interfaces. Les densités de pièges extraites par SCLC ne sont donc pas strictement égales au cas de la cellule solaire. Une approche comparative est souhaitée.

Aussi, selon si la pente des modélisations linéaires suit correctement les lois décrites précédemment, il est envisageable de déduire la mobilité, la résistance série et la conductivité des charges libres dans l'empilement. En pratique, pour des empilements avec un absorbeur PK, les mouvements ioniques perturbent les lois théoriques et les mesures doivent s'en affranchir. Pour cela, Le Corre et al. proposent d'utiliser des mesures de SCLC pulsés [296]. Les mesures SCLC développées durant cette thèse n'ont pas pu s'affranchir des mouvements ioniques car le Keithley 2600 utilisé n'est pas adéquat et le temps d'intégration de 200 ms était trop long.

II.2.2. Caractérisations morphologiques

La connaissance de la morphologie des couches est une première étape importante pour analyser l'homogénéité, les épaisseurs, la rugosité, la taille des grains, etc. Les principales caractérisations morphologiques utilisées par la suite sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM), le profilomètre et la diffraction des rayons X (DRX).

La microscopie électronique permet d'analyser la morphologie d'une couche jusqu'à des échelles nanométriques. Le principe de base est de sonder l'échantillon à l'aide d'un faisceau électronique et de récupérer les électrons en sortie pour former une image. Les livres de Ray Egerton et de Ian M. Watt détaillent les principes physiques et les méthodes d'acquisition des images [297], [298]. Le MEB et le TEM permettent aussi d'observer les différentes espèces chimiques en surface de l'échantillon sondé car les électrons incidents vont interagir différemment en fonction de l'environnement chimique qu'ils rencontrent. Expérimentalement, le contraste observé sur une image traduit la variation de composition. Pour obtenir une information plus précise et quantitative, il est courant d'utiliser un détecteur de rayon X à dispersion d'énergie (EDX). Les rayons X générés par la fluorescence de l'échantillon après absorption de l'énergie des électrons incidents permettent de déduire les éléments composant la couche. Une explication détaillée des principes physiques est disponible dans le livre de John C. Russ [299].

Les analyses MEB des couches PK sont faites avec un Nova Nanosem de Thermo Fisher Scientific. L'exposition à l'air des échantillons avant analyse ainsi que le faisceau d'électrons incident peuvent dégrader la couche [300], [301]. Par conséquent, les échantillons sont exposés le moins possible à l'atmosphère avant leur chargement dans l'équipement, l'énergie du faisceau d'électrons est limitée à 10 kV et le temps d'acquisition des images est réduit pour limiter les dégradations. La distance de travail est proche de 6 mm. Les analyses TEM utilisent un modèle Tecnaï Osiris de Thermo Fisher Scientific. La préparation des échantillons est faite avec une sonde ionique focalisée (FIB), cette étape étant très énergétique elle dégrade les couches PK (amorphisation). Pour s'en affranchir des essais de FIB cryogénique ont été réalisés et ont montré de bons résultats, Figure annexe 4.

Le profilomètre permet de mesurer l'épaisseur d'un échantillon. Une gravure est effectuée sur la couche à mesurer puis la pointe du profilomètre se déplace perpendiculairement à la gravure pour tracer un profil. La pointe suit la surface et transmet un signal selon son déplacement vertical. Selon le profilomètre utilisé l'interprétation du signal peut être électrique ou optique [302]. Au laboratoire, le profilomètre utilisé est un Bruker Dektak XTL.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse de l'orientation cristalline d'un échantillon. Le faisceau de rayons X incident est diffracté en surface de l'échantillon en fonction de l'orientation des plans cristallins de l'empilement sondé. Les données en sortie sont des diffractogrammes, soit une courbe d'intensité du signal en fonction de l'angle de diffraction, Figure 34. Ces diffractogrammes montrent des pics de diffraction caractéristiques de l'orientation cristalline de la couche. Le livre de Bertram Eugene Warren développe la théorie et les détails techniques nécessaires à la complète compréhension de cette caractérisation [303]. Expérimentalement, la DRX permet de déduire les phases cristallines présentes dans l'empilement, la cristallinité et l'orientation préférentielle des couches. La recherche de la phase cristalline se base sur la littérature et les calculs théoriques [66], [304]. L'intensité des pics de diffractions renseigne sur la cristallinité et l'orientation préférentielle. La Figure 34 présente le diffractogramme d'un empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK NBG et l'identification des pics présents.

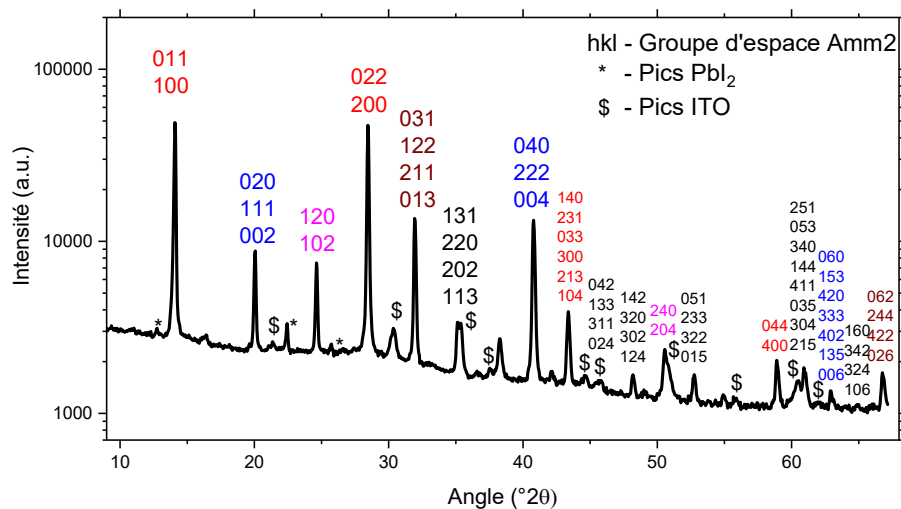


Figure 34 – Diffractogramme d'un échantillon V/ITO/PEDOT:PSS/ FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I₃ et identification des pics avec le groupe d'espace Amm2, le Pbl₂ cristallin et l'ITO. Un même pic a plusieurs attributions car la maille orthorhombique de la PK Pb/Sn est proche d'une maille pseudo-cubique comme discutée dans la partie I.3.2.

Par comparaison entre deux couches de même phase cristalline, il est possible d'observer les variations des paramètres de maille : un décalage vers les faibles (grands) angles correspond à un élargissement (rétrécissement) de la maille cristalline. Ces variations peuvent être liées à une différence de composition, à la présence de lacunes ou d'interstitiels supplémentaires, à un changement des micro-contraintes de la maille cristalline, etc. [103], [172], [305], [306]. L'équipement utilisé par la suite est un Malvern Panalytical avec une source cobalt (Co). Les diffractogrammes par la suite sont traités pour correspondre à des mesures effectuées avec une source Cu, ce qui est couramment utilisé dans la littérature. Les échantillons sensibles à l'air n'ont pas montré de dérive particulière sur les mesures DRX après 6 jours de stockage en BAG, Figure annexe 5.

II.2.3. Mesures spectroscopiques

Les caractérisations spectroscopiques sont nombreuses et font référence à l'analyse d'un signal décomposé en énergie ou en longueur d'onde. Les caractérisations utilisées dans cette

thèse sont la spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis), la spectroscopie par photoélectrons de rayons ultraviolets (UPS) et la spectroscopie par photoélectrons de rayons X (XPS)

II.2.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible

Les mesures au spectrophotomètre UV-Vis se font avec un faisceau de lumière monochromatisé entre 300 et 1100 nm sur un équipement Shimadzu UV-2600 ou un Perkin-Elmer L950. Deux paramètres peuvent être extraits d'une mesure selon l'emplacement de l'échantillon dans l'équipement : la transmission, T , et la réflectivité, R . De ces deux valeurs il est possible de déduire l'absorption, A , de la couche par l'équation (II.2.9).

$$A + R + T = 1 \quad (\text{II.2.9})$$

Il est aussi possible de mesurer l'absorbance, Abs , d'un échantillon défini par la relation (II.2.10) pour déduire le coefficient d'absorption, α , équation (II.2.11).

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II.2.10})$$

$$\alpha = \frac{Abs}{L} \ln(10) \quad (\text{II.2.11})$$

Avec L l'épaisseur de la couche sondée, I_0 l'intensité initiale et I l'intensité de sortie du faisceau lumineux. Les mesures UV-Vis permettent aussi de déterminer l'énergie de bande interdite du matériau. Pour cela, un tracé de Tauc est réalisé où $(\alpha h\nu)^{1/r}$ est tracé en fonction de $h\nu$ (i.e. l'énergie) [307]. Le coefficient r dépend de la nature du gap énergétique. Dans le cas d'un gap énergétique direct r est égale à $1/2$, ce qui est le cas de la PK. L'énergie de bande interdite, E_g est trouvée par l'intersection des modélisations linéaires du point d'inflexion de la courbe et du minimum d'intensité, Figure 35. Par la suite, les mesures UV-Vis sont utilisées pour obtenir les paramètres E_g , A , R et T . D'autres applications sont possibles comme le montre le livre de Germer et al. [308].

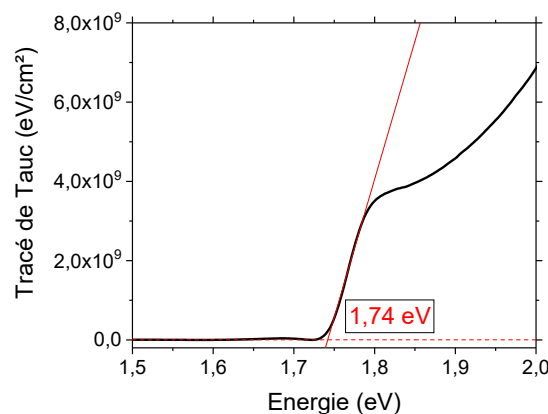


Figure 35 – Tracé de Tauc et modélisation linéaire pour une PK WBG avec un gap direct.

II.2.3.2. Spectroscopie par photoélectron de rayons ultraviolets

Les mesures UPS ont pour but de déterminer l'énergie de la bande de valence, E_{VB} , d'un semi-conducteur et son travail de sortie, W_f . La mesure consiste à irradier l'échantillon avec un

rayonnement ultraviolet constant de 21,22 eV (lampe à décharge de gaz hélium). L'énergie est transmise aux électrons en surface de l'échantillon sous forme d'énergie cinétique (effet photo électrique) et ils sont envoyés sur un détecteur analysant leur énergie. Les courbes obtenues tracent l'intensité en coups par seconde (cps) en fonction de l'énergie cinétique des électrons, E_K , ou bien de l'énergie de liaison, E_{BE} , définie par la relation (II.2.12).

$$E_{BE} = 21,22 - E_K \quad (\text{II.2.12})$$

Les électrons de plus hautes énergies cinétiques indiquent le niveau de Fermi pour un métal et E_{VB} pour un semi-conducteur. L'énergie de coupure du signal, E_{SECO} , permet de remonter à W_f à l'aide de l'équation (II.2.13). Le schéma de la Figure annexe 6 permet de comprendre ces relations [309].

$$W_f = 21,22 - E_{SECO} \quad (\text{II.2.13})$$

Expérimentalement, la détermination des niveaux E_{VB} et E_{SECO} se fait par modélisation de la courbe. E_{SECO} est déterminé par l'intersection de la modélisation linéaire de l'arrêt du signal et le bruit de fond, Figure 36 (a). La modélisation de E_{VB} est quant à elle moins triviale car plusieurs méthodes existent : linéaire, linéaire en échelle logarithmique, gaussienne, Figure 36 (b). Le type de modélisation dépend du matériau analysé [310]. Pour les métaux et les couches organiques une modélisation linéaire est suffisante. Pour la PK, la modélisation gaussienne semble être plus précise [92], [311], [312], [313]. Elle consiste à modéliser le départ du signal par une gaussienne puis d'appliquer la formule (II.2.14).

$$E_{VB} = x_c - 2,9\sigma \quad (\text{II.2.14})$$

Avec x_c et σ défini sur la Figure 36 (b). La valeur du paramètre 2,9 dépend du matériau sondé et il a été déterminé pour une PK WBG. Dans le cas des modélisations de E_{VB} pour des PK NBG, la littérature ne semble pas avoir déterminé ce paramètre. Par conséquent, la valeur de 2,9 est gardée bien qu'elle ne permette pas d'obtenir la valeur exacte de E_{VB} .

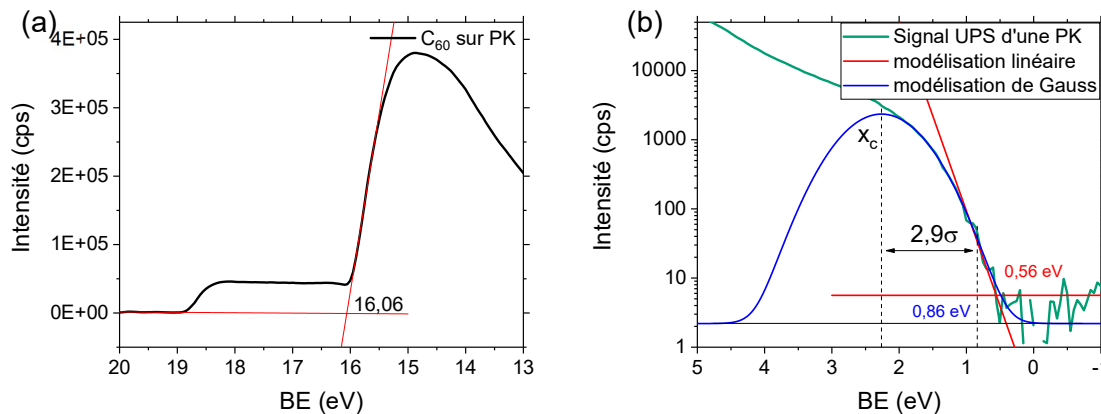


Figure 36 – (a) Modélisation linéaire de E_{SECO} d'une courbe UPS de C₆₀. Le signal d'environ 5×10^4 cps après la coupure est dû à des effets de charges en surface des échantillons. (b) Modélisation linéaire et gaussienne de la bande de valence d'une courbe UPS de PK.

A noter que cette technique sonde l'extrême surface des échantillons (1 à 3 nm). Par conséquent, il est courant de faire des hypothèses d'homogénéité pour extrapoler les niveaux énergétiques aux interfaces enterrées. La validité de cette hypothèse est discutée dans la section III.2.2.

L'équipement UPS est un Escalab 250 Xi de Thermo Fisher Scientific. Les mesures sont faites sous un vide de 1×10^{-7} mbar. Les échantillons sont chargés dans l'instrument avec une exposition à l'air de moins de 5 min. Les spectres sont corrigés des émissions satellites He β et γ à l'aide d'un échantillon de référence en Au, Figure annexe 7.

II.2.3.3. Spectroscopie par photoélectron de rayon X

L'XPS est une technique couramment utilisée pour l'analyse chimique de surface (5 à 10 nm). Cette méthode est précise et quantitative. Elle repose sur l'excitation des électrons de cœur des atomes via un rayonnement X par une source monochromatique Al K α (1486,6 eV). Les spectres obtenus après la mesure présentent des pics caractéristiques des éléments en surface de l'échantillon. Leur position donne une information sur l'environnement chimique et l'aire sous la courbe renseigne sur la proportion de l'élément. Pour obtenir ces informations, une modélisation des pics est nécessaire et a été réalisée par Muriel Bouttemy. Les détails techniques des mesures XPS et l'interprétation des spectres sont détaillés dans le livre de John Moulder [314].

L'équipement utilisé est un k-alpha de Thermo Fisher Scientific. L'acquisition est faite sous un vide de 3×10^{-7} mbar avec une illumination ellipsoïdale de 400 μm de rayon nominal et un temps d'intégration de 100 ms. Les échantillons de PK sont introduits dans l'équipement sans contact avec l'air pour éviter toute modification chimique de la surface due à l'exposition de l'étain à l'oxygène, voir I.3.3.2. L'exposition prolongée des échantillons de PK face aux rayons X dégrade la couche et modifie donc la chimie de surface, Figure annexe 8 [315]. Ainsi, les acquisitions sont limitées dans le temps (18 min).

II.2.4. Mesures de photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un phénomène physique qui intervient lorsqu'un électron perd de l'énergie sous forme lumineuse. Ce phénomène est utilisé pour caractériser l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs, l'homogénéité des échantillons, la qualité du matériau en termes de défauts dans le volume ou aux interfaces, et donne des informations sur la séparation des niveaux quasi-Fermi (QFLS) selon la méthode PL utilisée [316]. Cette technique a l'avantage de ne pas dégrader l'échantillon et peut s'effectuer sur une couche, un empilement ou une cellule complète. Les caractérisations utilisées par la suite sont l'imagerie par photoluminescence, la photoluminescence spectrale, la photoluminescence en régime transitoire (TRPL) et la photoluminescence modulée (MPL).

L'imagerie PL utilise un équipement EL/PL Greateyes Lumisolarcell avec une excitation LED à 520 nm. Les images ne sont pas calibrées et seuls des échantillons mesurés dans les mêmes conditions expérimentales peuvent être comparés. Les images PL permettent d'observer l'homogénéité de l'échantillon. L'intensité PL de l'image donne une information sur les QFLS : plus elle est intense, plus les QFLS sont élevés. Les QFLS d'une cellule complète correspondent à la V_{oc} maximale atteignable. Leur valeur dépend de la quantité de défauts dans le volume et aux interfaces de l'empilement sondé mais l'équipement n'est pas calibré pour extraire cette valeur. Ainsi, seules des comparaisons des résultats pourront être faites.

La PL spectrale permet de déterminer la position du pic d'intensité de PL qui est assimilée à l'énergie de bande interdite E_g . La mesure est effectuée avec un fluorimètre Hitachi F4500. Le détecteur coupe à 900 nm et l'équipement ne permet donc pas de mesurer des échantillons

PK NBG ($\lambda_{Eg} = \frac{hc}{qE_g} = 980 \text{ nm}$).

La TRPL consiste à mesurer la décroissance du signal PL après une impulsion lumineuse de 80 ps à 532 nm à une fréquence de 125 Hz. L'équipement est une installation de laboratoire basée à l'Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF). L'intensité PL, I_{PL} , dépend des densités de porteurs, n et p , qui varient en fonction du temps (recombinaisons) et des défauts (porteurs piégés) selon l'équation (II.2.15) [316], [317], [318].

$$I_{PL} = B_{rad}np \quad (\text{II.2.15})$$

Avec B_{rad} le coefficient de recombinaison radiatif. Les courbes TRPL peuvent s'apparenter à des exponentielles décroissantes avec des temps caractéristiques, $\tau_{défaut}$, dépendant des modes de recombinaisons non radiatives du matériau [316]. Plus il y a de défauts dans le matériau et plus $\tau_{défaut}$ est court, et donc la courbe TRPL décroît rapidement. Ainsi, les courbes TRPL sont comparées entre elles pour identifier l'échantillon présentant le moins de recombinaisons non radiatives. En pratique, les modélisations des courbes de TRPL pour une PK utilisent la somme de trois exponentielles décroissantes à la place d'une seule. Cette différence peut provenir de modifications des modes de recombinaisons en fonction de la densité de porteurs (SRH aux temps courts vers recombinaison non radiative bande à bande aux temps longs). Toutefois, les temps caractéristiques $\tau_{défaut}$ ne représentent pas le temps d'un mode de recombinaison non radiative seul et leur interprétation est complexe [317]. La comparaison des courbes reste donc le mode privilégié pour l'interprétation des résultats.

Enfin, quelques mesures de MPL ont été effectuées. Cette méthode appliquée aux PK est exploratoire et la théorie d'interprétation des résultats est encore en cours de développement [319]. La caractérisation consiste à moduler sinusoïdalement le signal du laser et de regarder la réponse PL en sortie, elle aussi sinusoïdale. Le déphasage entre le signal d'entrée et le signal PL en fonction de la fréquence du laser donne des informations sur le nombre de défauts présents dans le matériau [320]. En pratique, cette thèse utilise la MPL pour identifier si les échantillons montrent la même allure de courbe, auquel cas la nature des défauts présents dans les matériaux n'a pas changé.

II.3. Conclusions

Le Chapitre II détaille les méthodes utilisées pour fabriquer et caractériser les cellules solaires de cette thèse. Les paramètres utilisés ont été optimisés au cours de la thèse, repris de la littérature et du savoir faire du laboratoire. La tournette et l'évaporation thermique sont les principales méthodes pour la fabrication d'une cellule solaire. Pour une cellule solaire tandem PK/PK, la couche de recombinaison utilise des techniques de PVD et ALD. La caractérisation des cellules se base en premier lieu sur la mesure JV puis les analyses matériaux utilisent en routine la DRX, l'UV-Vis et le MEB. L'EQE est une caractérisation essentielle pour la compréhension des cellules tandem mais les mesures sont dépendantes de la qualité des contacts et du biais de tension tout en étant sensibles à l'environnement de mesure (air), ce qui a limité son utilisation dans la suite de cette thèse. Les caractérisations avancées comme la SCLC, l'UPS, l'XPS, la TRPL ou la MPL sont spécifiques à certaines études car elles sont chronophages et/ou onéreuses. Les mesures et modélisations des spectres XPS et du TEM ont été déléguées à des experts.

Chapitre III. Optimisation de la cellule simple jonction pérovskite petit gap

Résumé de chapitre :

Le Chapitre III développe l'optimisation du matériau PK NBG à base de Pb et de Sn pour l'intégrer ensuite en cellule solaire simple jonction. Le développement de la technologie commence par la définition du procédé de fabrication et des différents paramètres de dépôts : l'architecture, la recette de la tournette, la concentration de l'encre de PK ce qui influence l'épaisseur de la couche, et la composition de la PK fixée à $\text{FA}_{0,75}\text{CS}_{0,25}\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_3$ (FACs) suite à une comparaison avec une PK à base de FA et MA, partie III.1.1. L'ajout de SnF_2 et Sn^0 est ensuite étudié et montre que le SnF_2 permet d'obtenir une PK NBG fonctionnelle avec plus de 10 % de rendement grâce à la réduction de l'oxydation de l'étain, une amélioration de la morphologie et donc une réduction du nombre de lacunes, défauts énergétiques et densité de pièges à charges, partie III.1.2.

L'optimisation de l'interface HTL/PK est ensuite sondée III.2. L'étude porte sur la comparaison des HTLs : PEDOT:PSS et monocouches autoassemblées (SAMs). Les analyses matériaux montrent un transfert énergétique favorable à l'interface entre le PEDOT:PSS et la PK et des barrières de potentiel lorsque les SAMs sont utilisées, partie III.2.2. Les cellules les plus performantes sont donc avec le PEDOT:PSS comme HTL, partie III.2.3. Toutefois, les SAMs montrent un intérêt dans la passivation de l'interface HTL/PK car moins de défauts SRH sont observés.

La troisième partie du chapitre explore l'optimisation du volume de la pérovskite via l'incorporation d'additifs, partie III.3. Pour cela, une première approche prospective identifie les additifs $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et RbI, partie III.3.1. L'étude approfondie sur le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ montre que l'additif passive les interfaces et les joints de grains de la PK NBG ce qui permet d'améliorer la V_{oc} et le FF des cellules, partie III.3.2. Mais une concentration trop élevée dégrade rapidement le J_{sc} . Enfin, le RbI est ajouté en supplément du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ pour améliorer la qualité cristallographique de la PK, passiver la surface et réduire l'hystérésis des cellules, partie III.3.3. Les cellules montrent ainsi des performances moyennes de 13,4 %.

La dernière partie regarde l'optimisation de l'interface PK/ETL avec l'ajout d'une passivation de surface, partie III.4. Un premier test avec une fine couche de Al_xO_y montre une dégradation des cellules suite à une incompatibilité des procédés, partie III.4.1. Un second test explore une nouvelle approche de passivation avec du Sml_2 . Les cellules perdent en performance avec le Sml_2 bien qu'une amélioration de la stabilité face à l'air soit suspectée, partie III.4.2. Finalement, l' EDAI_2 est utilisé comme passivation de surface et permet d'améliorer les rendements de la cellule à 16,7 % en moyenne grâce à la passivation des défauts à l'interface PK/ C_{60} , partie III.4.3.

Dans ce chapitre est étudié le matériau pérovskite dit « petit gap » ou NBG à base de Pb et Sn dans l'intérêt de l'utiliser par la suite comme absorbeur NBG dans une architecture de cellule solaire tandem toutes pérovskites, voir I.3. Le matériau est étudié puis intégré dans une architecture de cellules solaires simple jonction pour observer ses propriétés photovoltaïques (PV). Comme l'objectif de la thèse est le développement de cellules solaires tandem toutes pérovskites, il faut garder en tête le besoin d'un absorbeur NBG efficace d'un point de vue PV,

c'est-à-dire une forte photogénération de charges entre 700 nm et 1000 nm par la PK NBG puis une extraction efficace de ces charges en limitant au maximum les pertes lors du transport. L'incorporation de Sn dans la pérovskite sans précaution supplémentaire impacte fortement la qualité du matériau comme détaillé section I.3.3. Le développement portera donc sur l'amélioration de la qualité du matériau ainsi que sur l'optimisation de la cellule simple jonction via le changement de couches de transport de charges, l'ajout d'additifs et la passivation de surface.

A noter, dans un intérêt pédagogique, que l'ordre des expériences n'est pas chronologique et que certains résultats utilisent des optimisations détaillées plus tardivement dans la thèse. Néanmoins, chaque série de fabrication possède une condition de référence permettant de faire des comparaisons au sein d'une même série.

III.1. Premiers pas vers des cellules fonctionnelles

Cette thèse a initié le développement de la PK NBG au laboratoire. Dans un premier temps, basé sur l'étude bibliographique Chapitre I ainsi que le savoir-faire du laboratoire, il a fallu obtenir le matériau souhaité, adapter les procédés de fabrications de la PK WBG à des dépôts de la PK NBG car l'étain influence la vitesse de cristallisation de la pérovskite, voir I.3.2, puis caractériser le matériau et les cellules pour comparer les propriétés mesurées à la littérature et situer les performances obtenues vis-à-vis de l'état de l'art, voir I.3.1.

III.1.1. Motivations et choix initiaux

A l'aide de l'étude bibliographique Chapitre I, un premier cadre est fixé pour la technologie de cellule simple jonction NBG dans la suite de cette partie. Cette étude se veut préliminaire à la réalisation des tandem PK/PK et les cellules NBG seront optimisées dans ce but. Ainsi, l'architecture sera une architecture p-i-n superstrate, voir I.1.3.4. Les propriétés attendues pour le matériau NBG, en se basant sur la partie I.3, sont :

- Une énergie de bande interdite minimale proche de 1,2 eV pour absorber le plus de photons possibles.
- Un matériau polycristallin préférentiellement orienté selon les plans (0XX)/(00X).
- Une morphologie de couches présentant des grains colonnaires d'une épaisseur de 1 μm environ avec un état de surface homogène et sans présence de craquelures et/ou trous.
- Un taux d'oxydation de l'étain minimum pour limiter la densité de trous et les défauts liés aux lacunes d'étain.

III.1.1.1. Le procédé : méthodes, paramètres et architectures

L'architecture initiale choisie est la suivante : verre (V)/ITO/PEDOT:PSS/PK NBG/C₆₀/BCP/Ag. Elle se base sur la littérature qui utilise fréquemment ces couches pour la PK NBG ainsi que le savoir-faire du laboratoire, Figure 37 (a) [94]. La recette de tournette a été choisie en comparant les procédés utilisés au laboratoire pour des PK pures plomb (Pb) à un procédé de la littérature [224]. Les paramètres sont détaillés sur la Figure 37 (b). Le procédé utilisé est donc le dépôt à la tournette avec ajout d'antisolvant pour amorcer une cristallisation uniforme, ici de l'acétate d'éthyle (EA), 20 s avant la fin de la rotation de la tournette. La partie II.1.4

donne des détails supplémentaires vis-à-vis de la formulation de l'encre de PK, de sa stœchiométrie, des étapes de fabrications, etc.

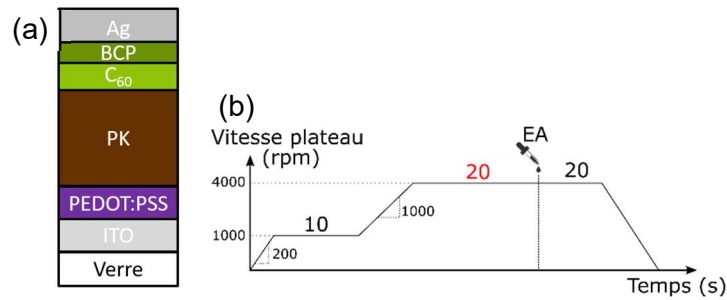


Figure 37 – (a) Schéma de l'architecture d'une cellule solaire simple jonction avec un absorbeur PK NBG. (b) Schéma explicatif de la recette de la tournette et des paramètres utilisés pour la vitesse de rotation du plateau, des temps à vitesse fixe et des accélérations. EA signifie acétate d'éthyle et indique le moment où l'antisolvant est injecté.

Dans les cellules tandem monolithiques toutes pérovskites, les sous-cellules doivent délivrer un courant similaire car elles sont connectées en série, voir I.1.3.4. La PK NBG est souvent la cellule limitant le courant car elle a un coefficient d'absorption plus faible que la PK WBG et qu'elle absorbe les grandes longueurs d'onde (entre 700 nm et 1000 nm), voir I.3.4.4 [277]. Il est donc important d'augmenter la photogénération dans la PK NBG. Une possibilité est d'augmenter l'épaisseur de la pérovskite via la concentration de l'encre de PK. Il est important que cette épaisseur ne soit pas trop importante pour ne pas limiter l'extraction des charges vers les couches de transport. Dans la littérature, les PK NBG les plus épaisses sont aux alentours de 1,2 μm [242]. Dans cette gamme d'épaisseur les PK sont particulièrement impactées par les phénomènes d'interférences car leur épaisseur est proche de la longueur d'onde des photons incidents. En général, l'optimisation de l'épaisseur se fait en premier lieu par des simulations optiques de l'architecture. Un exemple, extrait de l'article de Xiao et al. [242] est présenté Figure 38. Le courant photogénéré est maximum aux alentours de 950 nm et 1150 nm pour une épaisseur de PK WBG entre 300 nm et 350 nm. Une étude similaire pour l'architecture Figure 37 (a) est présentée partie IV.1.4.

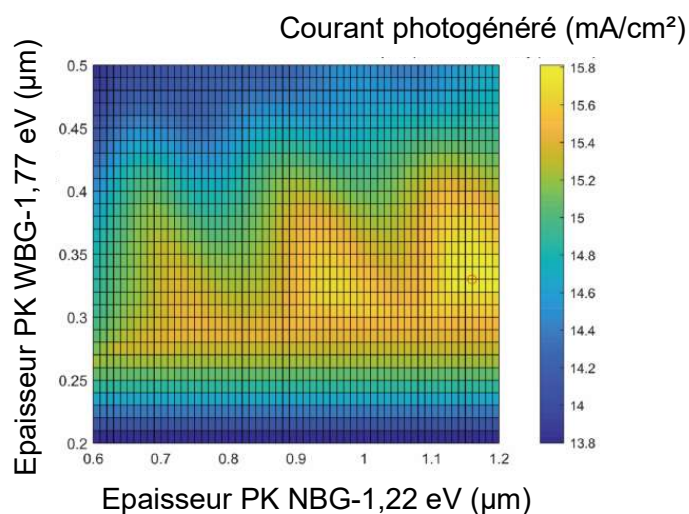


Figure 38 – Cartographie du courant photogénéré en fonction de l'épaisseur des absorbeurs d'une cellule solaire tandem toutes pérovskites à 1,77 eV et 1,22 eV. Figure extraite des informations supplémentaires de l'article de Xiao et al. 2020.

Par la suite, il est étudié expérimentalement l'influence de quatre concentrations d'encre de PK (1,4 M, 1,6 M, 1,8 M ou 2,0 M) sur : l'épaisseur finale de la couche, son absorption, son gap énergétique et ses propriétés cristallographiques. L'absorbance augmente avec la concentration ce qui peut signifier une plus grande épaisseur de la couche (dans l'hypothèse que la qualité de la PK n'est pas altérée par la concentration), Figure 39 (a). Les observations MEB des échantillons en coupe permettent de déterminer l'épaisseur de la couche PK et confirment l'hypothèse précédente, Figure 39 (b). A noter que la morphologie de surface est similaire entre les échantillons d'épaisseur différente, Figure annexe 9.

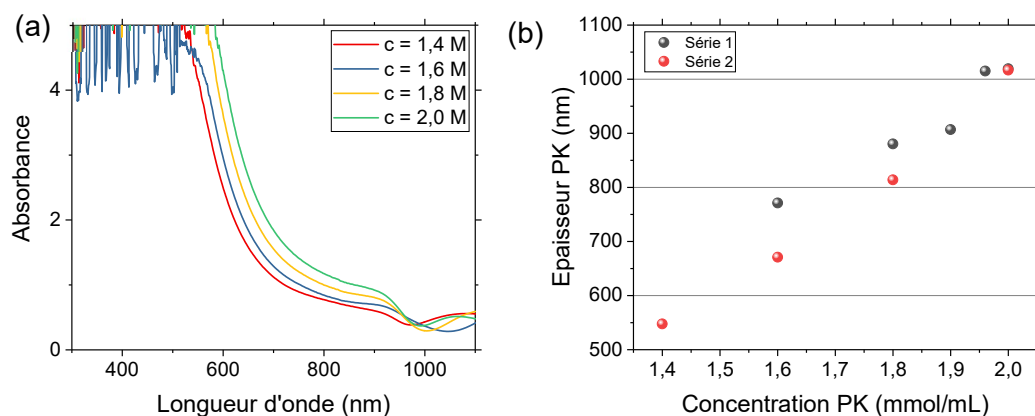


Figure 39 – (a) Mesures au spectrophotomètre UV-Visible de l'absorbance pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différentes concentrations d'encre de PK. (b) épaisseur de la couche de PK en fonction de la concentration de l'encre de PK pour deux séries différentes.

La DRX montre une structure cristalline similaire entre les quatre échantillons, Figure 40 (a). L'intensité des pics principaux est plus intense pour $c = 1,8$ M. La FWHM des pics de Bragg des plans (011)/(001) diminue de $0,164^\circ 2\theta$ à $0,140^\circ 2\theta$ lorsque la concentration passe de 1,4 M à 2,0 M, Figure 40 (b). Cela traduit une augmentation de la taille des cristallites d'environ 8 nm^7 .

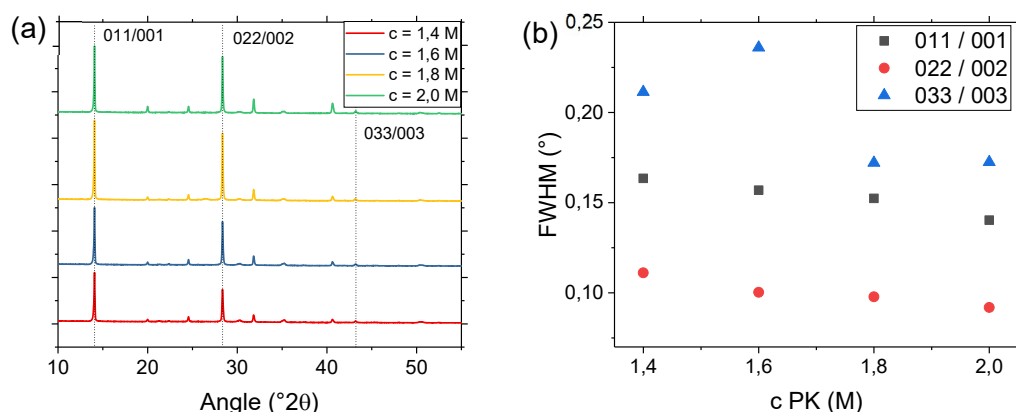


Figure 40 – (a) Diffractogrammes et (b) FWHM extraite des modélisations des pics de Bragg pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différentes concentrations d'encre de PK.

⁷ Le calcul est très approximatif car il est réalisé à l'aide de la formule de Scherrer sans prise en compte de la déviation de l'instrument et sur un échantillon couche mince [321].

Depuis les courbes d'absorbance Figure 39 (a), il est possible de montrer la variation de l'énergie de bande interdite, E_g , sur le tracé de Tauc, Figure 41 (a). E_g varie entre 1,24 et 1,29 eV mais ne montre pas de corrélation avec la concentration de PK. Ces changements peuvent s'expliquer par (i) les différences de formulation de l'encre de PK car le ratio DMF/DMSO est ajusté à la baisse lorsque la concentration augmente pour compenser la cristallisation plus rapide de la PK avec un taux de Sn plus fort et (ii) par les interférences à faible énergie ($< 1,3$ eV) qui modifient les modélisations linéaires du bruit de fond et du départ d'absorption. Les mesures EQE confirment que E_g est similaire entre les échantillons car l'absorption commence aux alentours de 1050 nm pour tous les échantillons, Figure 41 (b). L'EQE à $\lambda > 950$ nm est plus élevé lorsque la concentration de PK augmente. Cela confirme qu'une couche plus épaisse permet l'absorption et la récupération de plus de photons avec une énergie proche de E_g . Après intégration de l'EQE avec le spectre solaire, le courant calculé est en moyenne de 24,6 mA/cm², 23,6 mA/cm² et 23,6 mA/cm² pour une concentration de 1,4 M, 1,6 M et 1,8 M respectivement. Toutefois, il est probable que ces mesures ne soient pas suffisamment fiables pour être quantitativement pertinentes en raison des problèmes d'exposition à l'air et de prise de contact des échantillons, voir II.2.1.2.

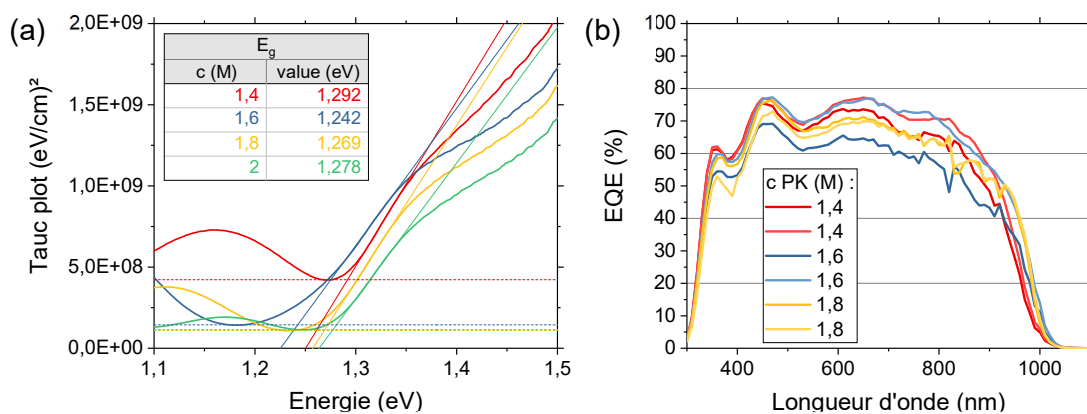


Figure 41 – (a) Tracé de Tauc avec extraction du gap énergétique pour des échantillons V/IITO/PEDOT:PSS/PK et (b) spectres EQE pour des cellules PK NBG avec différentes concentrations d'encre de PK. Le bruit des mesures provient de problèmes de contact, voir partie II.2.1.2.

Les mesures des paramètres photovoltaïques des cellules montrent une légère amélioration du J_{sc} et de la V_{oc} en fonction de la concentration de PK, Figure 42. Ceci est cohérent avec les hypothèses précédentes d'augmentation de la quantité de charges collectées lorsque l'épaisseur augmente dans le cas où la longueur de diffusion des charges n'est pas limitante. Le point à 2 M est absent et il n'est donc pas possible de savoir si l'épaisseur de la PK à 2 M limite la collecte des charges.

Pour la suite, la concentration de l'encre de PK est fixée à 2 M, soit une épaisseur de couche équivalente à 1 μ m environ, Figure 39 (b). Ce choix se base sur les précédents résultats montrant une plus grande conversion des photons proches de E_g , une augmentation du J_{sc} et de la V_{oc} ainsi que de plus grandes cristallites à 1,8 M et 2 M. De plus, 2 M est choisi plutôt que 1,8 M car il est supposé que des optimisations futures augmenteront la longueur de diffusion des charges et ainsi le courant collecté.

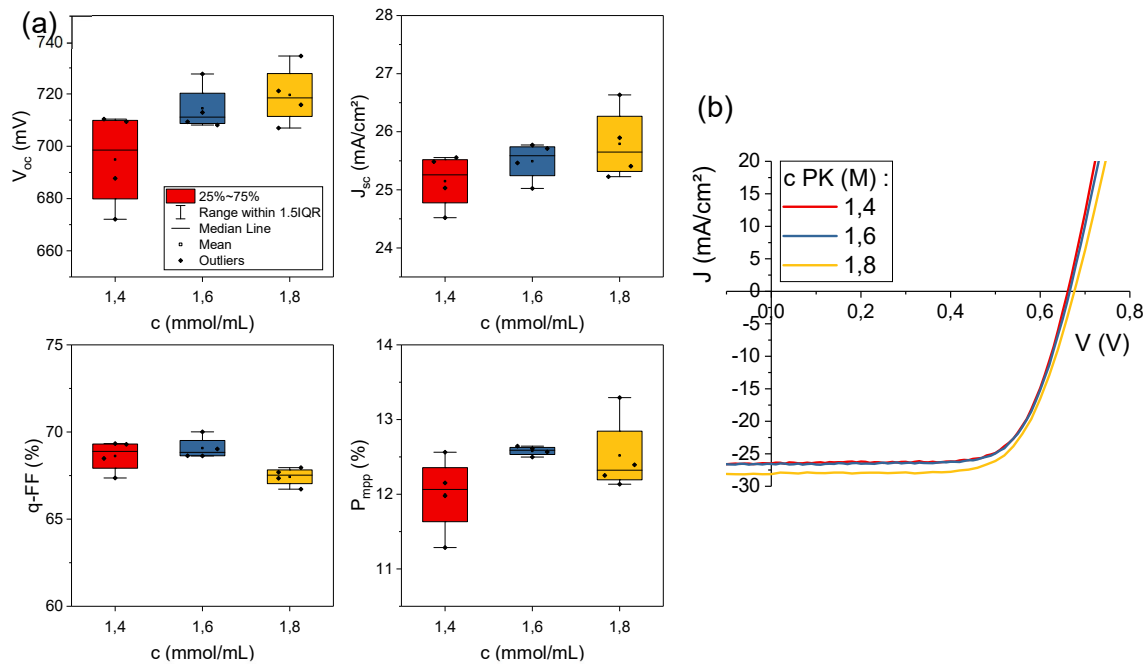


Figure 42 – (a) Paramètres photovoltaïques de cellules simple jonction pour différentes concentrations molaires d'encre de PK. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. (b) Courbes JV des meilleures cellules pour chaque condition.

III.1.1.2. La composition de la pérovskite

La PK, de formule ABX_3 , comme absorbeur dans une tandem PK/PK doit avoir son énergie de bande interdite la plus faible possible voir I.2.3. L'utilisation d'un mélange sur le site B de la PK de Pb et de Sn permet d'atteindre 1,2 eV, voir I.3.2. Cette valeur de E_g est atteinte pour des ratios Pb/Sn entre 50/50 et 20/80 [172] et comme le Sn s'oxyde facilement et crée de nombreux défauts dans la PK; il est préférable de limiter sa quantité, voir I.3.3. D'après la littérature, une stœchiométrie Pb/Sn égale à 50/50 est un bon compromis. En ce qui concerne le site X des anions halogénés, l'iode est l'halogène permettant de réduire le plus E_g (en comparaison au Br et Cl). Enfin, le site A est celui avec le plus de diversité de composition. Il est couramment composé de FA, MA et/ou Cs. Ces cations ont divers rôles et affectent les performances et la stabilité des cellules [218]. Ainsi, par la suite, les pérovskites $FA_{0,6}MA_{0,4}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$ (FAMA) et $FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$ (FACs) sont comparées. Le choix de la stœchiométrie de ces PK est basé sur la littérature, voir I.3.1.

Dans un premier temps, l'analyse structurale montre une phase cristalline principale similaire entre les échantillons avec une orientation préférentielle selon les plans (0XX)/(00X), Figure 43 (a). L'intensité des pics est plus importante pour la PK FACs. Pour la PK FAMA il y a apparition d'un pic à $26,6^\circ 2\theta$, potentiellement lié à une phase dégradée de la PK : $HPbI_3$ [322]. La PK FACs présente un pic à $22,4^\circ 2\theta$ attribué au PbI_2 (100). Les pics de la PK FAMA présentent un décalage vers des angles plus petits, Figure 43 (b). Ce décalage est attribué au remplacement des cations Cs par MA où le rayon du Cs est plus petit que le rayon équivalent de la molécule MA, ce qui implique un élargissement de la maille cristalline et donc une position des pics vers des angles plus faibles. Ce changement est confirmé par l'absence de décalage des pics de l'ITO, Figure 43 (b).

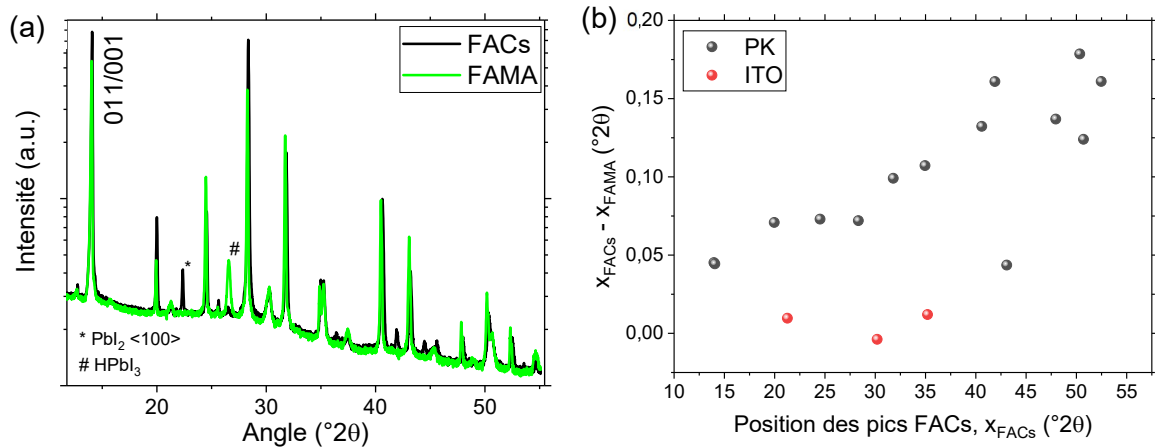


Figure 43 – (a) Diffractogramme en échelle logarithmique des PK FAMA et FACs. (b) Différences de positions des pics de Bragg de l'échantillon FACs, X_{FACs} et FAMA, X_{FAMA} en fonction de la position des pics de Bragg de l'échantillon FACs.

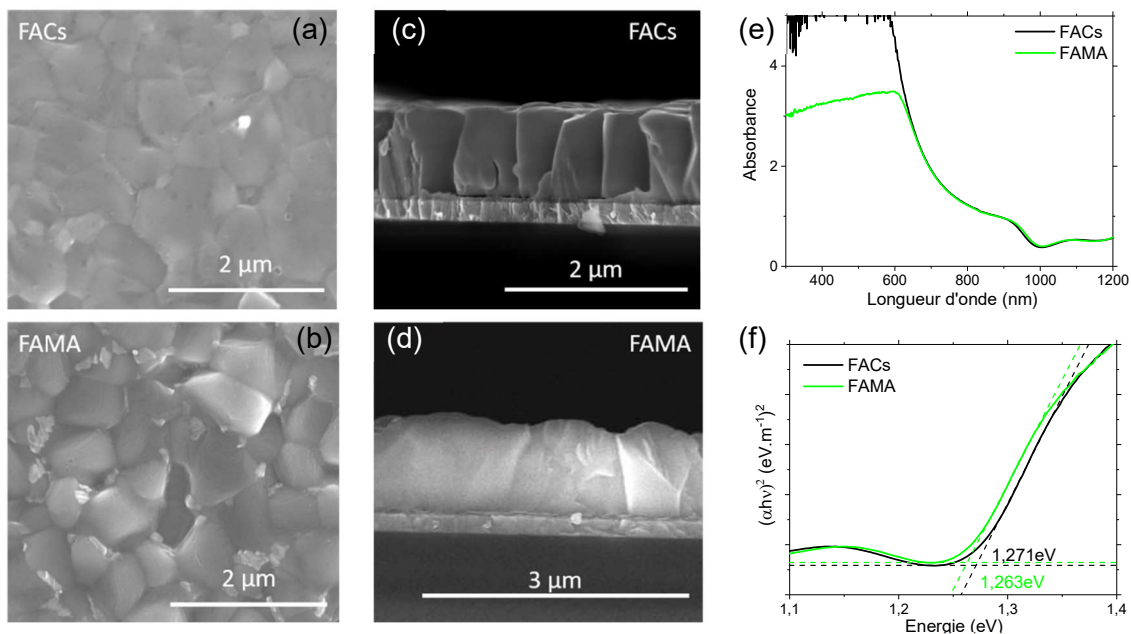


Figure 44 – (a) (b) Images MEB de surface et (c) (d) images MEB en coupe. (e) Spectre d'absorbance et (f) tracé de Tauc avec extraction du gap énergétique. Les mesures sont faites sur des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/FACs ou FAMA.

L'analyse morphologique, quant à elle, montre de légères différences, Figure 44. Pour la FAMA il y a de petits grains blanc placés dans les joints de grain en forte quantité et la surface semble plus rugueuse, Figure 44 (a), (b), (c) et (d). Malgré la mauvaise qualité de la vue en coupe de la FAMA, les images montrent un arrangement colonnaire des grains pour les deux PK, Figure 44 (c) et (d). L'absorbance et l'épaisseur des couches sont équivalentes, Figure 44 (e). Enfin, E_g est légèrement plus faible pour la FAMA avec une valeur de 1,26 eV environ contre 1,27 eV pour la FACs.

Les cellules simples jonctions ont des V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE moyens de 700 mV, 27,9 mA/cm², 58 % et 11,4 % avec FACs respectivement et 620 mV, 27,2 mA/cm², 57 % et 9,4 % avec FAMA respectivement, Figure 45. Avec FAMA les paramètres photovoltaïques sont plus faibles contrairement à ce que la littérature montre, voir I.3.1. Cette différence peut s'expliquer

par l'utilisation d'un procédé de fabrication initialement développé pour les FACs et légèrement adapté sans optimisation approfondie pour les FAMA.

Par la suite, la composition FACs, soit $\text{FA}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_3$, est choisie au vu de sa plus forte intensité en DRX, de l'absorption similaire et des meilleures performances photovoltaïques.

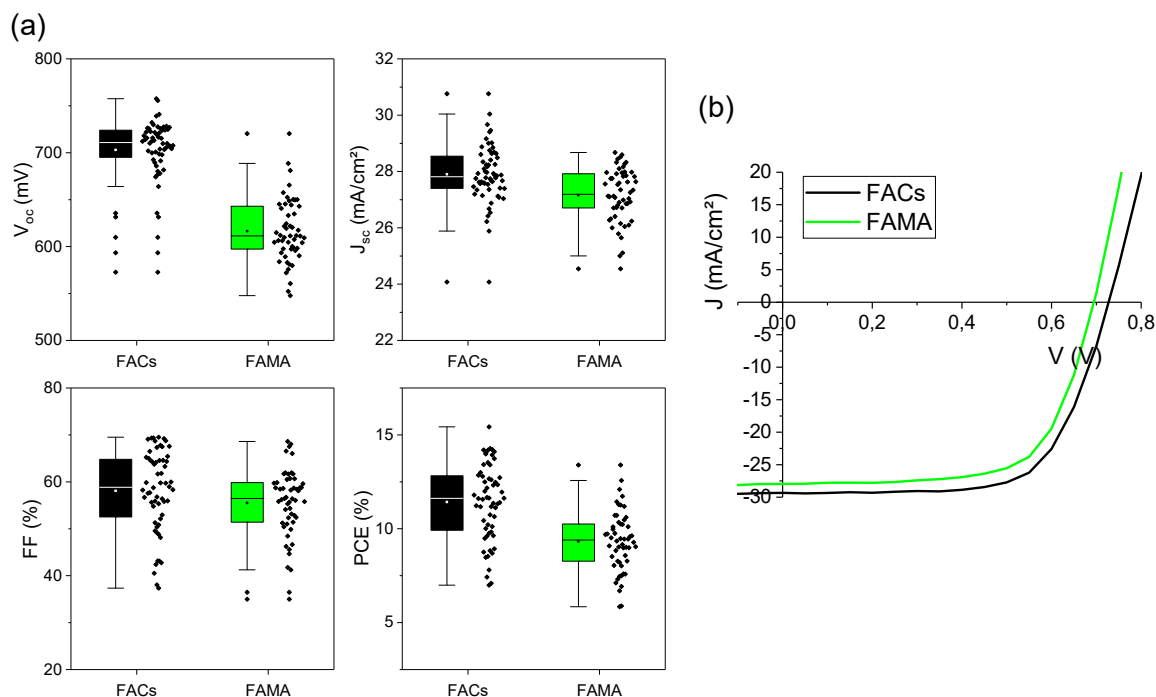


Figure 45 – (a) Paramètres photovoltaïques extraits des courbes JV pour des cellules simples jonctions avec absorbeur FACs ou FAMA. (b) Courbes JV des meilleures cellules FACs et FAMA.

III.1.2. Influence du SnF_2 et du Sn^0

Parmi les stratégies envisagées pour passiver les défauts des PK à base de Sn, l'ajout des additifs est largement répandu, voire même nécessaire. Leur diversité est très importante mais, à l'exception de quelques papiers sans additifs ou utilisant le SnC_2O_4 [72], [168], [240], [323], [324], le SnF_2 est systématiquement utilisé pour ses nombreux bienfaits sur les propriétés optoélectroniques de la PK à base de Sn, voir I.3.4.1. Il permet (i) d'améliorer la qualité de la couche via une réduction de la quantité de défauts induits par l'oxydation de Sn^{2+} , (ii) de réduire la densité de trous induisant des pièges à électrons, (iii) d'augmenter la longueur de diffusion des charges et leur temps de vie, (iv) de réduire le désordre énergétique proche des niveaux de valence et de conduction [172]. Toutefois il a été observé que les ions F^- s'accumulent préférentiellement à l'interface PK/HTL impactant le transport des charges [103]. De plus, une quantité excessive crée de nouveaux défauts dans le matériau [232].

D'autres additifs sont ajoutés en complément du SnF_2 pour améliorer la qualité du volume de PK et des interfaces, voir I.3.4.1. L'un d'eux est le Sn^0 , il a pour rôle de réduire les ions Sn^{4+} en ions Sn^{2+} lors de la dissolution des sels précurseurs de la PK [224].

Par la suite, l'influence de l'ajout du SnF_2 ainsi que du Sn^0 sur la pérovskite $\text{FA}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_3$ est étudiée.

III.1.2.1. Caractérisations matériaux

L'analyse MEB des échantillons en coupe montre une morphologie et une organisation des grains différentes selon l'ajout de SnF_2 ou non, Figure 46. Lorsque le SnF_2 est utilisé, les grains

sont colonnaires, c'est-à-dire qu'ils ne montrent pas de joints de grain dans l'épaisseur de la couche, Figure 46 (a). Contrairement au cas sans SnF_2 où l'épaisseur de la couche est composée de deux grains, Figure 46 (b). Cette différence de morphologie pourrait s'expliquer par un arrangement plus homogène en taille et en stœchiométrie des complexes de PK en solution, lorsque le SnF_2 est utilisé [220]. Les joints de grains sont des sites favorisant les recombinaisons non radiatives des charges et donc impactant leur extraction. Ainsi le SnF_2 promeut une morphologie favorisant l'extraction des charges.

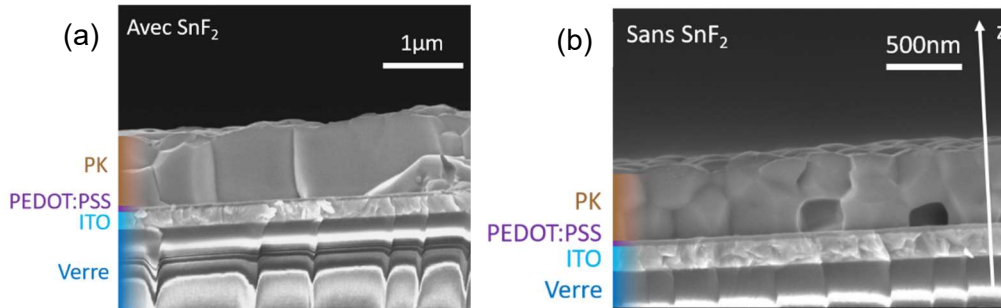


Figure 46 – Images MEB en coupe des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK (a) avec SnF_2 et (b) sans SnF_2 .

L'utilisation de l'XPS permet d'observer les environnements chimiques des éléments de la PK et notamment du Sn, voir II.2.3.3. Ainsi, la quantité d'oxydation du Sn^{2+} et l'influence du SnF_2 peuvent être sondées. Figure 47 (a) montre que les pics de Sn 3d ont une forme asymétrique lorsqu'il n'y a pas de SnF_2 , suggérant une forte proportion de Sn^{4+} en surface, contrairement au cas avec SnF_2 où les pics sont plus symétriques. Leur modélisation permet de déduire une proportion atomique de Sn^{4+} de $(63 \pm 4) \%$ sans SnF_2 comparé à $(53 \pm 4) \%$ avec SnF_2 relatif à la quantité totale de Sn. La présence de SnF_2 en surface est confirmée par le pic F 1s Figure 47 (b). Par conséquent le SnF_2 limite l'oxydation de Sn en surface et ce comportement est supposé étendu au volume de PK. En effet, le SnF_2 est introduit dans l'encre de pérovskite et il peut limiter l'oxydation dès la dissolution de la PK. Le Sn^0 ne semble pas avoir d'impact supplémentaire significatif.

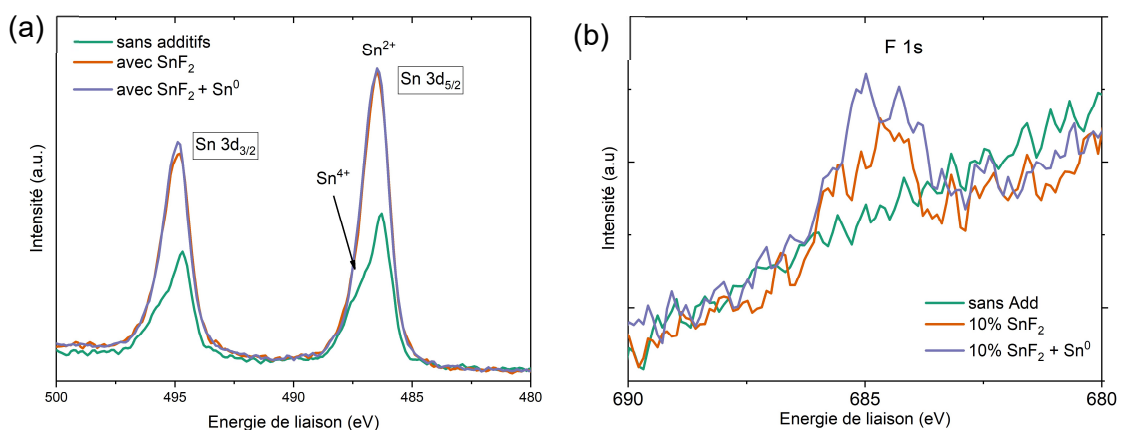


Figure 47 – Spectres XPS hautes résolutions zoomés sur (a) les pics Sn 3d et (b) le pic F 1s pour des échantillons avec et sans SnF_2 et/ou Sn^0 .

La TRPL montre une décroissance du signal de photoluminescence plus rapide sans SnF_2 , Figure 48 (a). Après une modélisation des courbes par trois exponentielles, le temps de vie moyen du signal est de 2,6 ns sans SnF_2 , 7,1 ns avec SnF_2 et 8,8 ns avec SnF_2 et Sn^0 , Tableau

annexe 3. L'augmentation du temps de vie du signal est liée à une réduction du nombre de recombinaisons non radiatives induites par des défauts situés dans la bande d'énergie interdite. Ainsi le SnF_2 et l'ajout de Sn^0 réduisent le nombre de défauts SRH. En complément de la TRPL, des mesures de photoluminescence modulée en fréquence (MPL) ont été réalisées, Figure 48 (b). Cette technique met en exergue la présence de défauts dans le matériau, voir II.2.4. Les courbes de MPL montrent un défaut situé à 2×10^4 Hz dont le déphasage diminue avec l'ajout de SnF_2 mais d'autres à 10^6 Hz et 10^7 Hz attestent un déphasage plus important lorsque le SnF_2 avec et/ou sans Sn^0 est utilisé. Ces mesures sont cohérentes avec les précédentes caractérisations de par le comportement similaire des courbes avec SnF_2 . Néanmoins, les interprétations du rôle des défauts sur la qualité de la couche restent à débattre. Pour cela, des analyses théoriques et numériques sont nécessaires mais n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

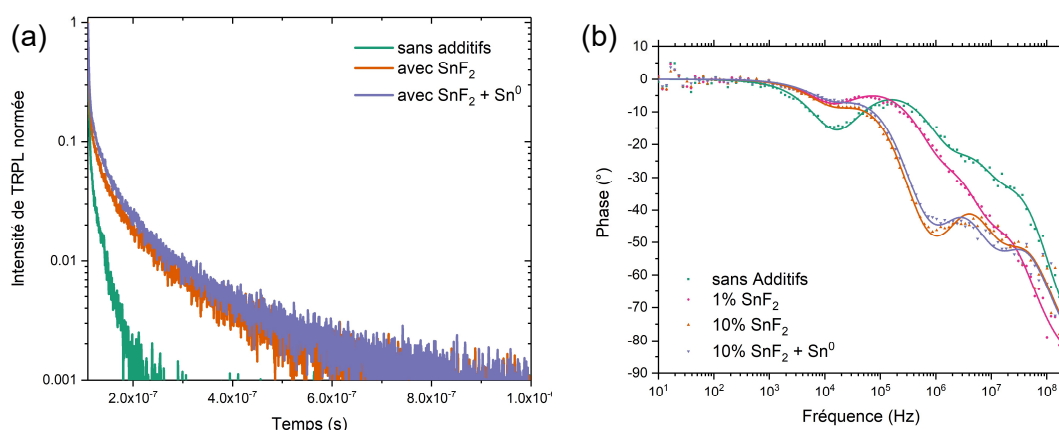


Figure 48 – (a) Photoluminescence en régime transitoire et (b) photoluminescence modulé en fréquence (MPL) pour des échantillons avec et sans SnF_2 et/ou Sn^0 .

La structure cristallographique ne semble pas être influencée par l'ajout du SnF_2 , Figure 49 (a). Néanmoins, les pics de Bragg de la PK montrent un décalage vers les bas angles avec ajout de SnF_2 puis Sn^0 , Figure 49 (b). Ce décalage est lié à une augmentation de la maille cristalline qui peut être liée à la diminution du nombre de lacunes en Sn^{2+} [232]. Elles apparaissent lors de l'oxydation de Sn^{2+} ce qui correspond aux résultats précédents, Figure 47 (a), et confirme le rôle de SnF_2 dans la passivation des défauts liés à l'oxydation de Sn.

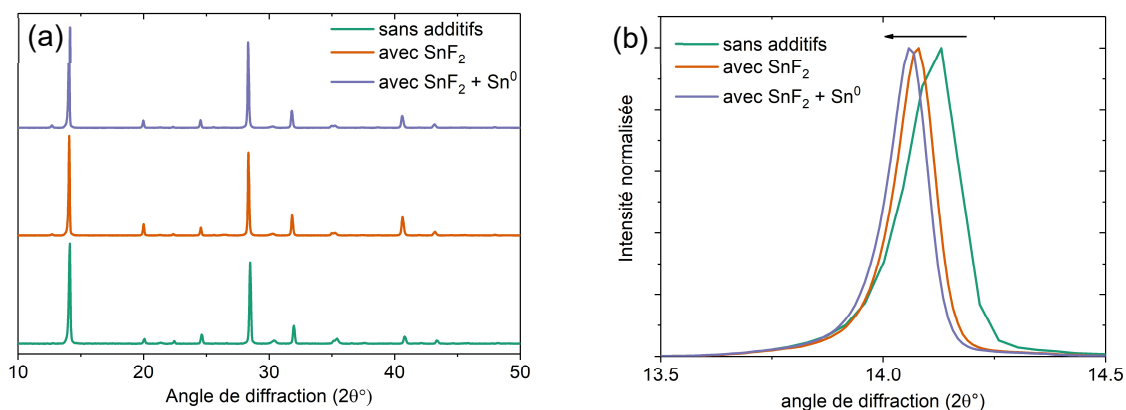


Figure 49 – (a) Diffractogramme et (b) pic de Bragg (011)/(001) des couches de PK avec et sans SnF_2 et/ou Sn^0 .

En traçant les courbes SCLC, il est possible de remonter à la densité de pièges à trous et à électrons dans le volume de la PK, voir II.2.1.3. Ainsi, après une modélisation linéaire on trouve une tension, V_{TFL} , égale à 0,91 V, 0,63 V et 0,79 V pour la configuration trous charges libres et 1,06 V, 0,72 V et 0,68 V pour la configuration électrons charges libres, pour la PK sans SnF_2 , avec SnF_2 et avec SnF_2 et Sn^0 respectivement. La réduction de V_{TFL} est proportionnelle à la diminution de la densité de pièges, (II.2.7). On observe donc que l'ajout de SnF_2 réduit la densité de pièges à trous de $(6,0 \pm 1,8) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $(4,1 \pm 2,0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et électrons de $(6,9 \pm 1,5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à $(4,7 \pm 1,3) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Le cas du Sn^0 est plus mitigé, il semble très légèrement diminuer la densité de pièges à électrons à $(4,5 \pm 1,2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ mais augmenter les pièges à trous à $(5,2 \pm 1,1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ par rapport au cas avec SnF_2 seulement. Les variations avec ou sans Sn^0 sont faibles et potentiellement liées aux erreurs de mesures et de modélisation. Après calcul des incertitudes les résultats quantitatifs ne sont pas fiables et nous nous limitons donc à l'interprétation qualitative des courbes, notamment en raison de l'incertitude sur l'épaisseur de la couche de PK.

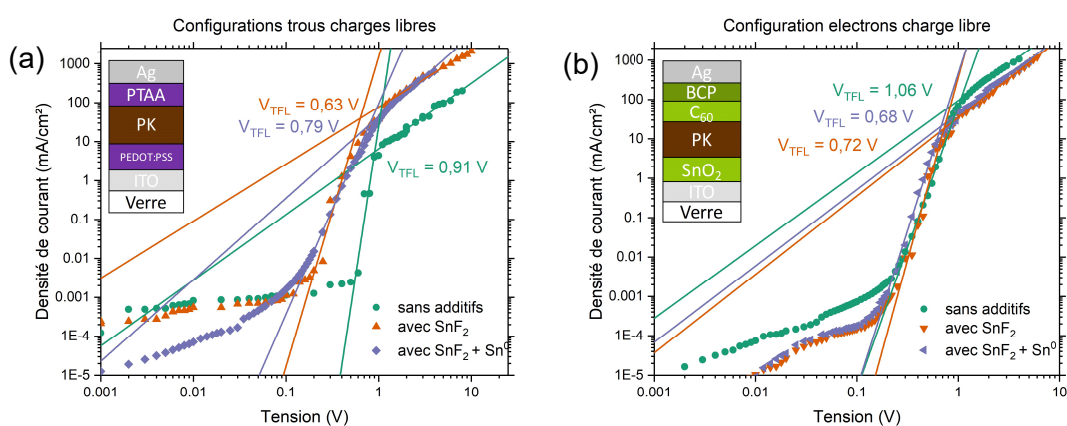


Figure 50 – Courbes de courant limité par charge espace (SCLC) pour les échantillons unipolaires avec (a) HTL seulement et (b) ETL seulement où la PK est avec et sans SnF_2 et/ou Sn^0 . Les architectures des échantillons unipolaires sont représentées schématiquement et les modélisations linéaires des régimes de remplissage des trous (TFL) et SCLC ainsi que l'intersection, V_{TFL} , sont indiqués sur les graphiques.

En conclusion, le SnF_2 permet la croissance de grains colonnaires réduisant les recombinaisons non radiatives et limitant l'oxydation de Sn^{2+} et donc les lacunes dans la maille cristalline. Ces lacunes sont considérées comme des pièges à trous et à électrons et donc SnF_2 les réduit.

III.1.2.2. Performances des cellules et stockage

Après cette étude matériau, des cellules solaires simple jonction avec l'architecture montrée Figure 51 (a) sont réalisées.

Les cellules ont des paramètres moyens V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE de 520 mV, 4,1 mA/cm², 65 % et 1,4 % sans SnF_2 , 710 mV, 30,0 mA/cm², 58 % et 12,4 % avec SnF_2 , et 740 mV, 29,3 mA/cm², 59 % et 12,8 % avec SnF_2 et Sn^0 , Figure 51 (b). L'utilisation du SnF_2 montre une nette amélioration de la V_{oc} et du J_{sc} . Il permet de gagner plus de 10 % de rendement absolu.

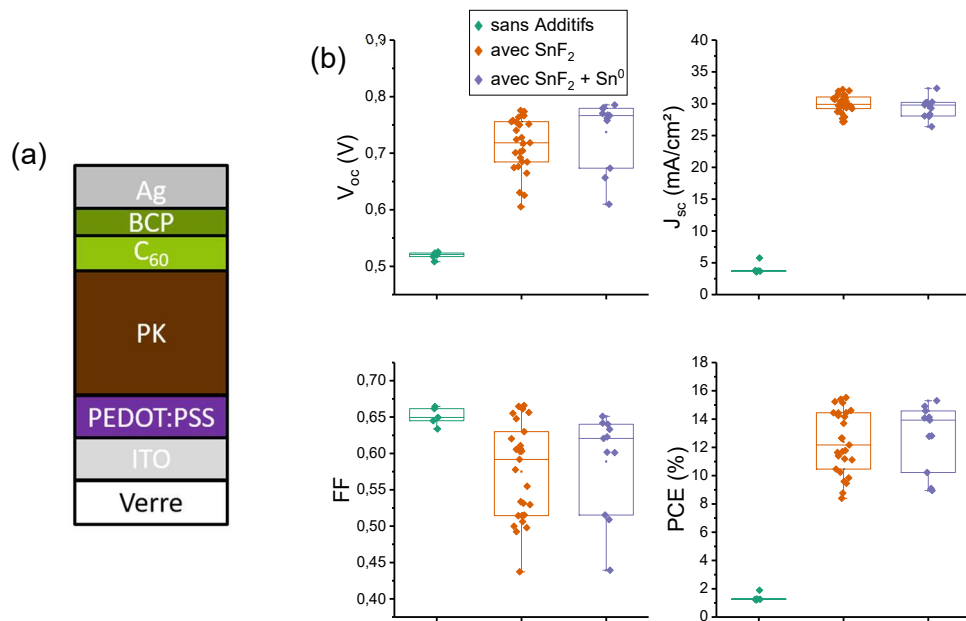


Figure 51 – (a) Schéma de l'architecture des cellules simple jonction. (b) Paramètres photovoltaïques issues de courbes JV retour pour des cellules simple jonction avec ou sans SnF₂ et/ou Sn⁰. Le courant obtenu est surestimé (donc le PCE aussi) due à une mauvaise calibration du simulateur solaire (calibration 300 - 800 nm), voir II.2.1.1.

Il y a une légère baisse du FF mais elle est attribuée au fort écart de courant entre les conditions car le genou de la courbe JV semble être très semblable, Figure 52 (a). Le Sn⁰ permet de gagner 30 mV sur la V_{oc} avec un faible impact sur les autres paramètres. La dispersion de 2,2 % sur le PCE est attribuée en partie au procédé de fabrication et à la jeune expérience du début de thèse. D'autres séries de cellules avec des conditions similaires ont permis de montrer une reproductibilité accrue de 0,5 %, Figure 52 (b).

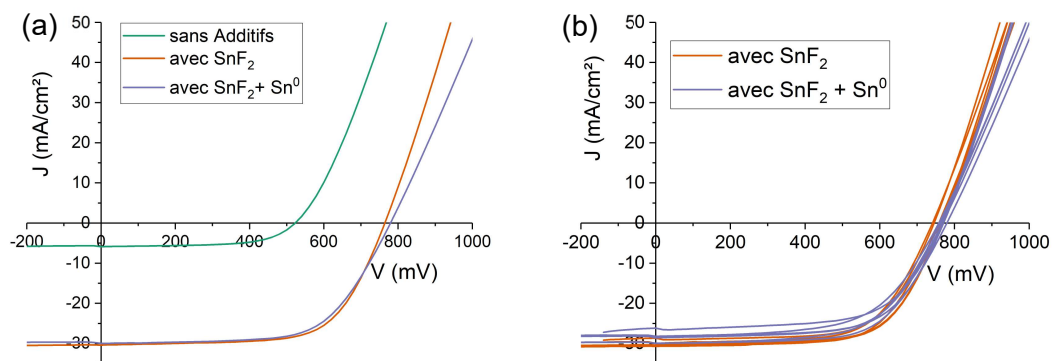


Figure 52 – Courbes JV (a) de trois cellules avec et sans les additifs SnF₂ et/ou Sn⁰ et (b) de toutes les cellules de la série avec et sans Sn⁰.

La stabilité des cellules en stockage inerte (en BAG) a été testée durant 650 heures environ (27 jours). Les cellules avec SnF₂ montrent une augmentation du PCE de $11,2 \pm 3,7$ % à $13,3 \pm 1,6$ % après 650 h de stockage, Figure 53 (a). Il y a au cours du temps une diminution notable de la dispersion. Le paramètre le plus changeant durant le stockage est la V_{oc}, Figure 53 (b) et (c). Elle semble augmenter mais certaines cellules montrent une diminution du paramètre, Figure 53 (c). Ces phénomènes, dits de maturation, sont très probablement liés à l'accumulation progressive d'ions aux interfaces.

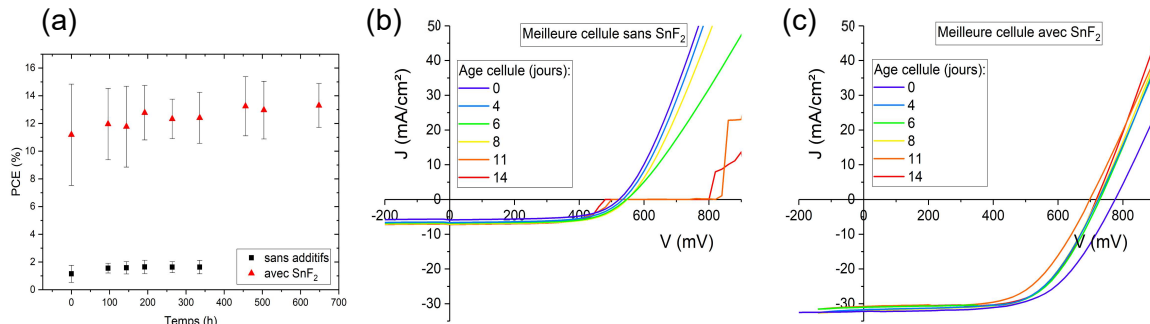


Figure 53 – (a) PCE en fonction du temps de stockage en BAG sous N₂ dans le noir. Courbes JV successives durant 14 jours (c) de la meilleure cellule sans SnF₂ et (d) de la meilleure cellule avec SnF₂.

En conclusion, le SnF₂ joue un rôle essentiel pour réguler les défauts dans la pérovskite créée par oxydation de Sn²⁺ et son impact sur les paramètres photovoltaïques. Par ailleurs, les cellules solaires affichent une stabilité en stockage inerte d'environ 1 mois. Cette propriété démontre que les caractérisations des cellules sont fiables jusqu'à 1 mois après fabrication. L'ajout de Sn⁰, quant à lui, révèle une légère diminution du nombre de défauts au sein de la PK et par conséquent un léger gain sur la V_{oc} des cellules.

III.1.3. Conclusions et stratégies envisagées

Pour conclure sur cette première partie, des cellules simple jonction NBG fonctionnelles ont été obtenues grâce à l'optimisation de l'architecture et de la composition de la PK NBG. Une optimisation supplémentaire du design des cellules a aussi permis de minimiser les pertes dues à l'effet Joule et de gagner 5 % de FF environ, Annexe 3.3. Les performances restent néanmoins limitées à 11,4 % comparé à la littérature qui montre des cellules avec un rendement supérieur à 20 %, voir I.3.1. Ainsi, des optimisations supplémentaires sont nécessaires.

La stratégie adoptée par la suite est d'optimiser les cellules pas à pas, en regardant dans l'ordre : l'interface HTL/PK, le volume de PK puis la passivation de surface de la PK. L'ordre d'optimisation est relatif à l'ordre de fabrication des couches car la modification d'une couche sous-jacente peut entraîner un changement de croissance de la couche supérieure. Ainsi, commencer par l'étude de l'HTL pour l'interface HTL/PK semble important pour s'affranchir du cas où l'optimisation du volume de PK se retrouve obsolète après un changement de l'HTL.

III.2. Optimisation de l'interface – couche de transport de trous avec la pérovskite

Cette partie aborde l'optimisation de la couche de transport de trous (HTL). Dans une configuration p-i-n, cette couche est déposée sur l'électrode transparente, soit de l'ITO ici, voir I.1.3.4. Par conséquent, sa nature chimique et notamment sa surface impactent directement la cristallisation de la PK. De plus, les photons traversent cette couche avant la PK et donc la transparence de l'HTL influence directement le courant de la cellule.

Le choix des HTLs est débattu, puis une étude matériau des interfaces HTL/PK et des PK formées sur les différents HTLs est réalisée, enfin les performances photovoltaïques et les perspectives de cette étude sont discutées.

III.2.1. Motivations

Très souvent les cellules solaires à base de PK Pb/Sn utilisent le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrènesulfonate (PEDOT:PSS) comme HTL. Cette couche a l'avantage d'avoir un alignement énergétique favorable avec la PK Pb/Sn et d'être facile à déposer. Toutefois, ce matériau est hygroscopique et acide, et certaines études montrent un impact sur les performances des dispositifs opto-électroniques [192], [249]. Il a aussi été prouvé que le PEDOT:PSS et l'interface formée avec la PK était responsable de la mauvaise stabilité thermique des cellules [202]. Dans la littérature, plusieurs stratégies sont envisagées :

- Modifier le PEDOT:PSS via des additifs [248], [250], [252], [253] et/ou des traitements de surface [251], [255].
- Ne pas utiliser de HTL [261], [171].
- Remplacer cette couche par des solutions alternatives telles que le PTAA [202], [325], le NiOx [257], le PCP-Na [258], le SnOCl [259], les nanocristaux d'ITO [218] ou des monocouches auto-assemblées (SAMs) [49], [260].

Plus de détails sur le rôle et l'impact des solutions présentées au-dessus sont disponibles dans la partie bibliographie I.3.4.2. Parmi ces propositions, les SAMs ont l'avantage de ne quasiment pas absorber de par leur très fine épaisseur, de faciliter l'extraction des trous et de promouvoir une meilleure morphologie des couches de PK [49], [93]. Cependant, les difficultés de fabrication des SAM entraînent souvent des inhomogénéités et des court-circuits entre la PK et le TCO, [326]. Par la suite, le PEDOT:PSS et les SAMs sont intégrés comme HTL dans des cellules simple jonction NBG et leurs propriétés sont comparées.

Les SAMs choisies pour cette étude sont les suivantes : acide [2-(9H-Carbazol-9-yl)éthyl]phosphonique (2-PACz), acide méthylphosphonique (MPA) ainsi que la combinaison des deux (2-PACz+MPA), Figure 54 (a). Ce choix se base sur l'étude de Kapil et al. [49] où l'utilisation des couches 2-PACz+MPA a montré une hausse significative des performances, Figure 54 (b). Cette bi-couche a l'avantage de couvrir plus efficacement la surface. Les petites molécules MPA se glissent entre les molécules 2PACz pour diminuer les contacts directs entre PK et TCO. De plus, la croissance de la pérovskite est améliorée sur cette bi-couche et la PK présente moins de pièges de charges et de plus faibles contraintes cristallines. En cellule, le courant a fortement augmenté suite à la réduction de l'absorption parasite dans l'HTL et la V_{oc} a elle aussi augmenté de par une réduction des recombinaisons non radiatives à l'interface HTL/PK. Enfin, cette couche améliore la stabilité des cellules en fonctionnement.

Par la suite, les mêmes SAMs que dans l'étude de Kapil et al. sont étudiées mais avec une pérovskite sans MA. D'autres différences sont notables entre les deux études car : la PK est formulée dans un seul flacon à 2 M, sans les additifs Br et GuaSCN et sans passivation de surface EDA; ainsi qu'un TCO différent (ITO à la place de FTO).

Les SAMs sont dilués dans de l'éthanol anhydre à une concentration de 1 mmol/mL puis agité dans un bain à ultrason pendant 15 min à 40°C. Le programme utilisé pour leur dépôt est disponible dans la partie II.1.4 dans le Tableau 2.

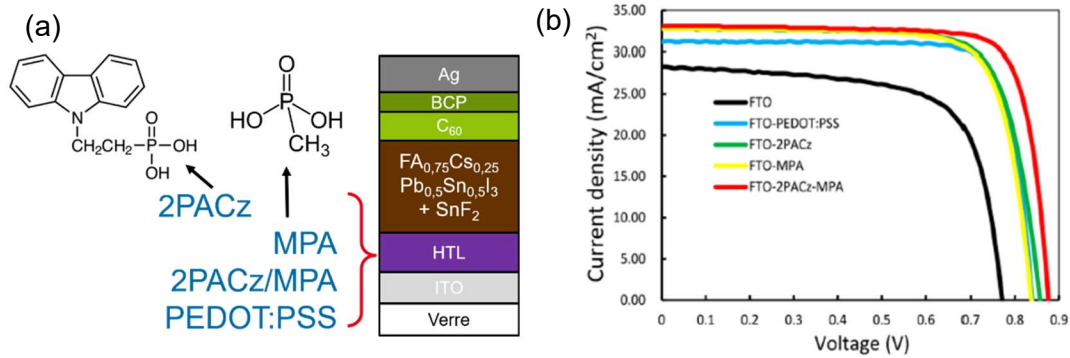


Figure 54 – (a) Architecture de la cellule simple jonction utilisée pour l'étude des HTLs avec détail des molécules 2PACz et MPA. (b) Courbes JV de cellules simple jonction avec différents HTL issues de l'étude de Kapil et al, 2022.

III.2.2. Analyses matériaux

Dans un premier temps, les mesures XPS sur les substrats Verre/ITO/HTL permettent d'identifier la présence des SAMs en surface, Figure annexe 22. Les pics P 2p traduisent la présence des groupes phosphoniques en surface, Figure 55 (a). Les pics S 2p sont quant à eux présents dans le cas du PEDOT:PSS, Figure 55 (b).

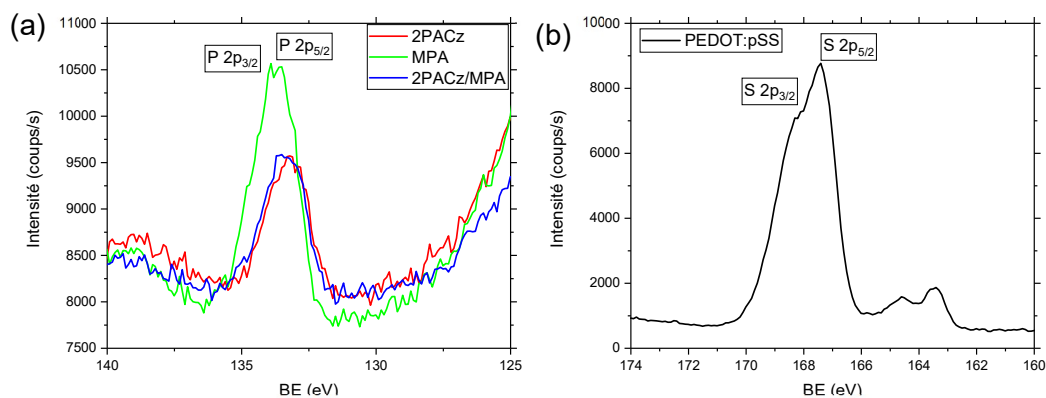


Figure 55 - Spectres XPS hautes résolutions des pics de photoémission (a) du phosphore 2p et (b) du soufre 2p.

L'homogénéité de surface n'a pas été quantifiée mais aucun trou n'est observé en surface de la pérovskite, ce qui traduit une homogénéité suffisante pour que la pérovskite mouille sur tout l'échantillon, Figure 56.

Les PK fabriquées sur SAMs ont des grains plus gros que la PK sur PEDOT:PSS, Figure 56. Une des raisons pourrait être la baisse de mouillabilité de la PK sur SAMs [327]. Certaines études montrent que de plus gros grains sont bénéfiques pour la stabilité des cellules car il y a moins de joints de grain, zones d'amorce des dégradations [202]. En vue de coupe les échantillons sont similaires et montrent des grains colonnaires, Figure annexe 23.

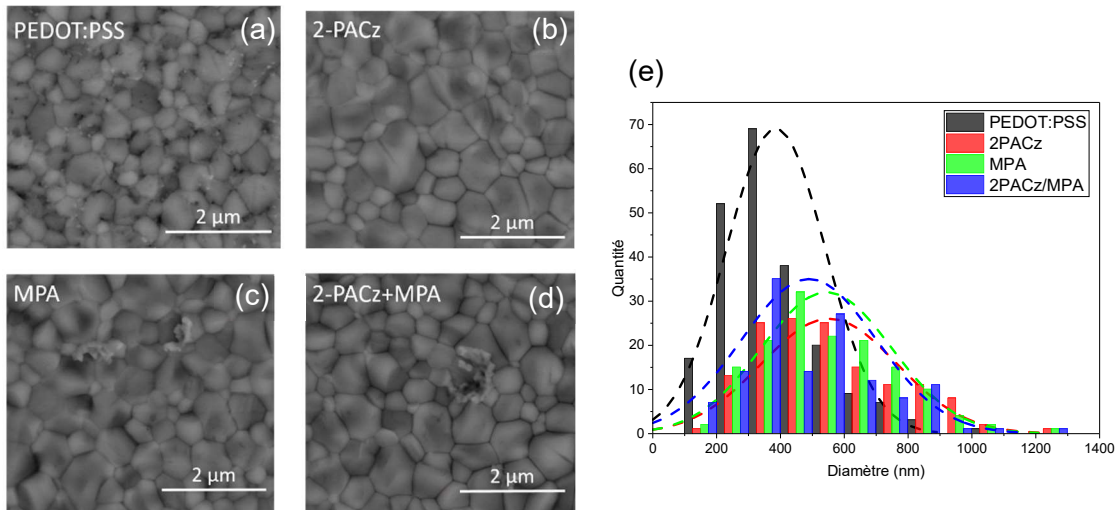


Figure 56 – Images MEB de surface des couches de PK Pb/Sn déposées sur (a) PEDOT:PSS, (b) 2-PACz, (c) MPA et (d) 2-PACz+MPA. (e) Histogramme de la taille des grains extrait des images MEB de surface.

Les échantillons présentent une chimie de surface similaire avec une petite déviation sur la quantité de Sn^{2+} pour l'échantillon avec PEDOT:PSS, Figure annexe 24 (a). Toutefois, cette différence provient sûrement de la mesure car cet échantillon a été moins exposé à l'air que les autres avant mesure, Figure annexe 24 (b).

La phase cristallographique de la PK ne semble pas être modifiée selon le HTL utilisé, Figure 57 (a). Néanmoins, les pics de Bragg (0XX)/(00X) sont plus intenses et ont une FWHM plus fine dans le cas PEDOT:PSS/PK, Figure 57 (b). Cela traduit une meilleure orientation des grains et de plus grandes cristallites.

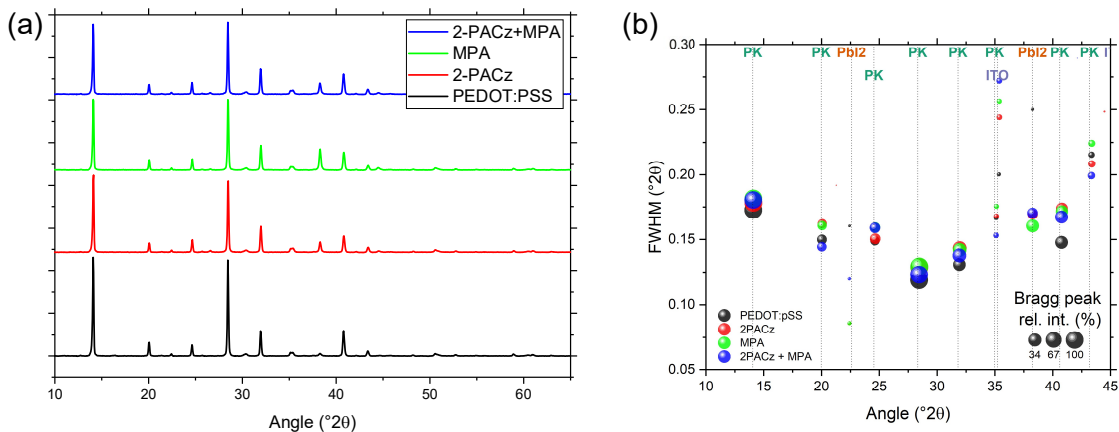


Figure 57 – (a) Diffractogrammes des couches de PK sur différents HTL et (b) FWHM des pics de Bragg en fonction de leur position.

La photoluminescence montre une forte réponse des couches PK sur SAM, Figure 58. Cette augmentation du signal traduit une réduction des recombinaisons non radiatives dans la PK et à l'interface HTL/PK. Similairement, les courbes de TRPL ont un signal plus long pour la PK sur 2PACz, Figure 59. Après modélisation de la décroissance du signal par trois exponentielles, le temps de vie moyen du signal est de 21 ns, 194 ns, 33 ns et 177 ns pour la PK sur PEDOT:PSS, 2PACz, MPA et 2PACz+MPA, respectivement, Tableau annexe 4. Un temps de vie plus long est corrélé par moins de défauts non radiatifs, souvent SRH, voir II.2.4.

Par conséquent, les SAMS passivent plus efficacement l'interface SAM/PK et promeuvent une PK avec moins de défauts.

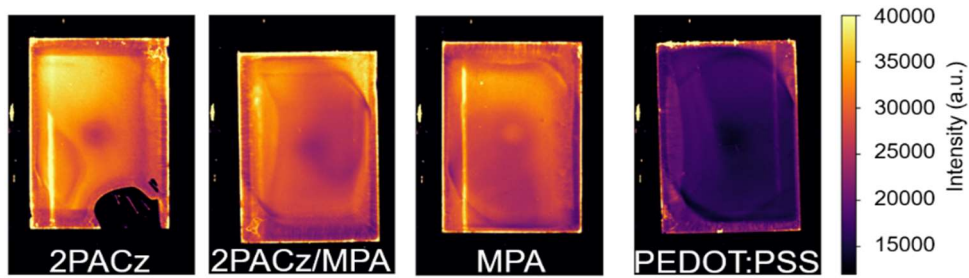


Figure 58 – Images de photoluminescence en régime stationnaire d'échantillons V/IITO/HTL/PK.

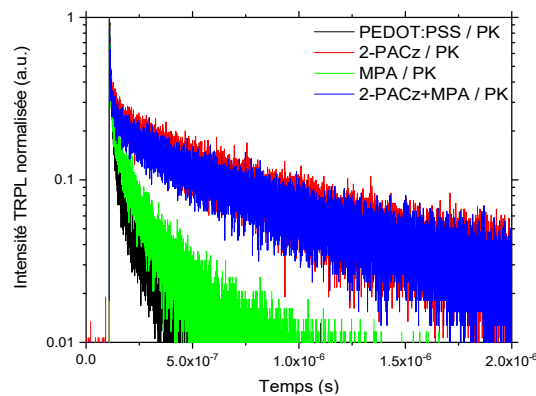


Figure 59 – Courbes de TRPL normalisées pour les échantillons V/IITO/HTL/PK.

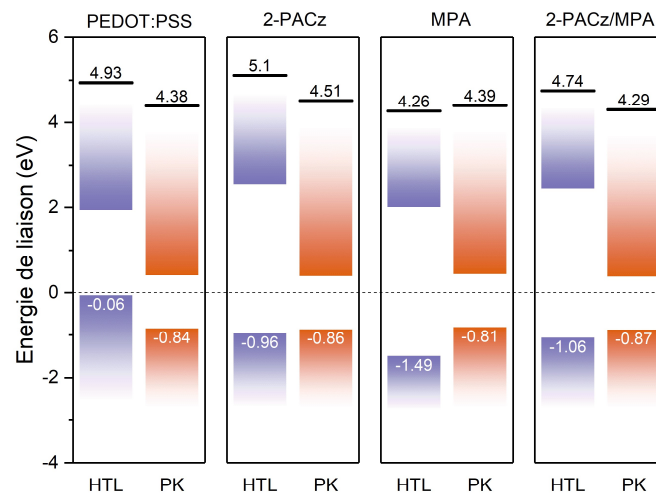


Figure 60 – Diagrammes des niveaux énergétiques des matériaux HTL et PK extraits des mesures par UPS sur V/IITO/HTL (violet) et V/IITO/HTL/PK (orange), Figure annexe 25, Figure annexe 26 et Figure annexe 27.

Suite à des mesures UPS, les diagrammes des niveaux énergétiques des interfaces HTL/PK sont construits, Figure 60. La seule interface présentant des niveaux énergétiques favorables à l'extraction des trous ($E_{VB}^{HTL} > E_{VB}^{PK}$) est l'interface PEDOT:PSS/PK, avec $E_{VB}^{HTL} = -0,06$ eV et $E_{VB}^{PK} = -0,84$ eV. Dans les autres cas, $E_{VB}^{HTL} < E_{VB}^{PK}$ et donc les trous sont bloqués par une barrière de potentiel lors de l'extraction. Les valeurs de E_{VB}^{PK} sont sous-estimées lorsque la

modélisation gaussienne est utilisée, voir II.2.3.2. Ainsi dans le cas des interfaces avec 2-PACz, la barrière de potentiel paraît plus faible qu'elle ne l'est.

Pour résumer, la PK fabriquée sur SAM présente moins de défauts dans le volume et aux interfaces ainsi que de plus gros grains. Néanmoins, sa cristallinité est plus faible et les grains moins bien orientés. Enfin, l'alignement énergétique des niveaux de valence n'est pas favorable à l'extraction des trous de par la présence d'une barrière de potentiel à l'interface.

III.2.3. Caractérisations opto-électroniques et analyses des résultats

La Figure 61 présente les paramètres PV des cellules simple jonction avec les différentes conditions de HTL. Les meilleures performances sont obtenues avec le PEDOT:PSS, 10,8 % et le MPA, 10,9 %, Tableau annexe 5. La V_{oc} à 700 mV et le J_{sc} à 28,3 mA/cm² sont les principales raisons des meilleures performances de la condition PEDOT:PSS. Dans le cas du MPA, le FF à 59,2 % permet d'obtenir un PCE équivalent à la condition PEDOT:PSS bien que sa V_{oc} à 680 mV et son J_{sc} à 26,7 mA/cm² soient plus faibles.

Les paramètres PV montrés Figure 61 sont extraits de la meilleure courbe JV montrée Figure 62. Les courbes JV varient en fonction de l'itération de la mesure. Dans presque tous les cas, la V_{oc} augmente avec les itérations. Avec les SAMs, le J_{sc} diminue progressivement avec les itérations. Enfin lorsqu'il y a du 2-PACz, les premières courbes (itération 1 et/ou 2) montrent une forme en S.

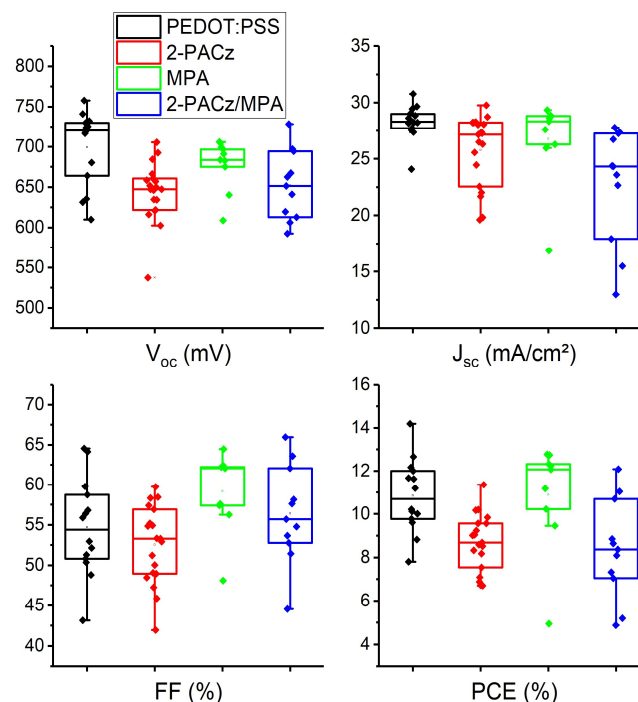


Figure 61 – Paramètres PV des cellules simple jonction pour les 4 conditions de HTL décrites Figure 54 (a).

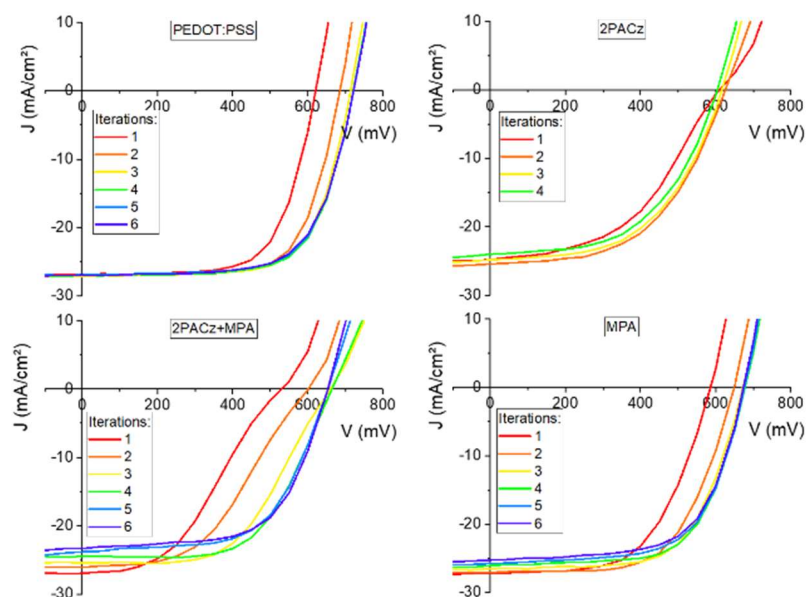


Figure 62 – Courbes JV retours répétées pour différents HTLs dans des cellules simple jonction.

Ces phénomènes sont liés à la modification des interfaces suite aux mouvements ioniques dans la PK. Les SAMs semblent être plus impactées par ces modifications au vu des variations entre les mesures. La forme en S de la courbe est attribuée à un problème d'extraction des charges dans les cellules. Cette propriété est corrélée avec les barrières de potentiel identifiées par les mesures UPS, Figure 60. Cependant, bien que les réponses de PL soient plus intenses et plus longues Figure 58 et Figure 59, la V_{oc} diminue lorsque les SAMs sont utilisées. Ces résultats sont contraires à ce que la théorie PL suggère, voir II.2.4. Il est donc supposé que la barrière de potentiel à l'interface SAM/PK bloque une partie des charges et augmente les recombinaisons non radiatives, ce qui affecte la V_{oc} de la cellule. Il y aurait donc moins de défauts d'interface avec les SAMs car la PL est plus forte mais leurs niveaux énergétiques ne sont pas adaptés à la PK NBG ce qui dégrade les performances de la cellule.

Dans le cas de l'interface MPA/PK, la barrière de potentiel de 0,68 eV, est importante. Ce résultat est contradictoire avec les paramètres PV ainsi que l'absence de forme en S des courbes, Figure 61 et Figure 62. De plus, le MPA est une petite molécule comparée au 2-PACz. Il est ainsi probable que les charges soient collectées par effet tunnel à travers la couche de MPA. Elle aurait donc un rôle de passivation d'interface entre ITO/PK plus que de HTL.

Enfin, les résultats montrent que le PEDOT:PSS est l'HTL le plus performant pour le système étudié ce qui est à l'opposé des conclusions de l'étude de Kapil et al. [49], où le 2-PACz+MPA avait été identifié comme la meilleure condition. Les différences de procédés sont certainement à l'origine de ces divergences de conclusion.

III.2.4. Conclusions de l'étude sur l'interface couche de transport de trous et pérovskite

En conclusion de cette étude, le PEDOT:PSS comme HTL est la meilleure condition. Néanmoins, les SAMs ont montré leur intérêt dans la passivation des défauts et dans leur capacité à promouvoir une bonne morphologie de la PK.

Des expériences supplémentaires ont été menées pour identifier s'il existait un paramètre clé à l'origine des déviations observées vis-à-vis de la littérature [49]. Aucune différence est observée avec l'ajout de brome ou le changement de composition de la PK mais le changement de l'ITO sur le verre par un oxyde d'étain dopé au fluore (FTO) permet de changer les précédentes tendances, Annexe 3.4.2. La V_{oc} et le J_{sc} ne diminuent pas avec les SAMs et le PEDOT:PSS n'est plus la meilleure condition. Néanmoins, les courbes JV pour les cas avec SAMs montrent des formes en S ce qui confirme que les barrières de potentiel sont toujours présentes. Ces résultats amènent à penser que lorsqu'une SAMs est utilisé comme HTL le système à étudier est TCO/SAM/PK et seulement SAM/PK car la variation du TCO amène changement du potentiel de surface et donc des niveaux énergétiques de la SAM.

Pour aller plus loin, il faudrait chercher une SAM avec des niveaux énergétiques plus favorables au système présenté ou bien modifier le niveau énergétique de la PK via un changement de composition, ajout d'additifs, traitement de surface, etc.

Par la suite, le système avec PEDOT:PSS est conservé car l'ITO est le TCO utilisé. Il serait possible d'optimiser le PEDOT:PSS via des additifs ou des solvants, comme détaillé en introduction de cette étude (III.2.1) mais il est décidé de le garder en l'état pour avoir le temps d'approfondir d'autres aspects de la cellule.

III.3. Passivation du volume de la pérovskite par addition d'additifs

Suite à l'étude de l'interface HTL/PK, l'optimisation du volume de la pérovskite est étudiée. Plusieurs stratégies sont envisageables mais il est décidé de se focaliser sur l'ajout d'additifs lors de la formulation de la PK, voir I.3.4. Cette stratégie est couramment utilisée dans la littérature et très souvent la PK Pb/Sn est composée de nombreux additifs, voir I.3.4.1. Le choix de ces additifs est donc important mais tester chacun d'entre eux est inenvisageable. Par conséquent, l'étude bibliographique permet de sélectionner les plus intéressants en se basant sur leur rôle dans la cellule et les gains de performances associés, Tableau 1. L'approche prospective initiale sert donc à réaliser une première sélection d'additifs.

III.3.1. Prospections pour d'autres additifs

Dans un premier temps, les additifs $Pb(SCN)_2$, FSA et $OABF_4$ sont explorés. Ces trois additifs appartiennent à des catégories différentes comme le montre la classification proposée partie I.3.4.1. Le $Pb(SCN)_2$ à base d'ions thiocyanate (SCN^-), est souvent utilisé dans la littérature pour tous types de PK, [328], [329]. Il a montré son intérêt pour la promotion d'une meilleure morphologie de la PK avec des grains plus gros et donc moins de joints de grain dans la couche. Le FSA, qui appartient à la catégorie des acides, est utilisé dans le papier de Xiao et al., pour améliorer l'homogénéité des couches lors de l'augmentation de la taille des cellules et passiver les défauts aux joints de grains [242]. Enfin, le $OABF_4$, de la famille des tétrafluoroborate (BF_4), est utilisé par l'une des cellules records à base de PK Pb/Sn, [157]. Il a pour intérêt de limiter les lacunes d'iodes et donc d'améliorer la V_{oc} et la stabilité des cellules.

La Figure 63 montre les possibles interactions que peuvent avoir les additifs avec la PK. Par la suite, les quantités incorporés pour le FSA et le OABF₄ sont les quantités optimales tirées de la littérature [157], [242] et pour le Pb(SCN)₂ fixé arbitrairement à 5 % mol.

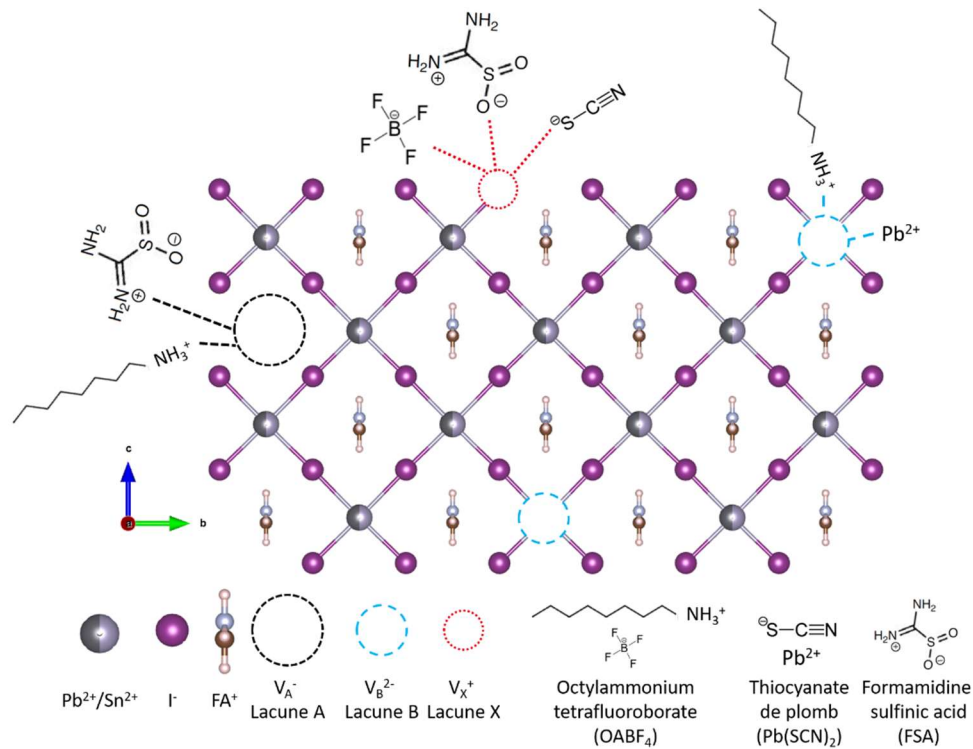
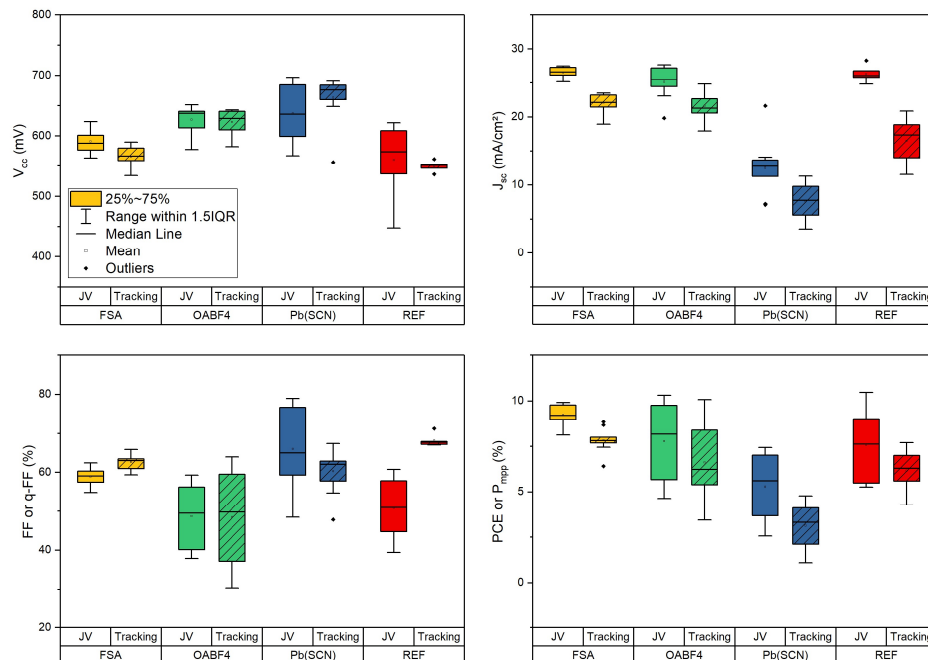


Figure 63 – Schéma des interactions possibles entre la maille cristalline de la PK Pb/Sn et les additifs OABF₄, Pb(SCN)₂ et FSA.



La Figure 64 montre que les cellules avec additifs présentent toutes une meilleure V_{oc} , particulièrement le $Pb(SCN)_2$ et le $OABF_4$. Pour le J_{sc} , les valeurs suivies augmentent légèrement avec FSA et $OABF_4$ mais diminuent dans le cas du $Pb(SCN)_2$. Le FF est globalement assez faible (< 60 %) mais des valeurs issues des JV sont particulièrement hautes (> 70 %) avec le $Pb(SCN)_2$. Enfin, bien que les cellules présentent de faibles performances globales (< 10 %) dues à une contamination à l'air durant le procédé de fabrication, celles avec FSA ont les meilleures performances, celles avec $OABF_4$ sont très similaires à la référence et celles avec $Pb(SCN)_2$ sont moins performantes à cause de la perte importante de J_{sc} .

Les analyses DRX ne montrent pas de changement de phase cristalline avec incorporation des additifs, Figure 65 (a). Toutefois, l'intensité des pics de PbI_2 est plus grande avec $Pb(SCN)_2$. Il y a donc un excès de plomb dans l'encre de PK suite à l'incorporation de l'additif. De plus, il y a un décalage des pics de diffraction vers les bas angles, Figure 65 (b). Cette observation peut être due à une incorporation partielle des ions Pb^{2+} et/ou SCN^- dans la maille cristalline, ou bien une réduction du nombre de lacunes Sn^{2+} . Aussi, les pics de PK sont plus intenses avec ajout de $OABF_4$ ce qui traduit une orientation plus forte selon les plans (0XX)/(00X).

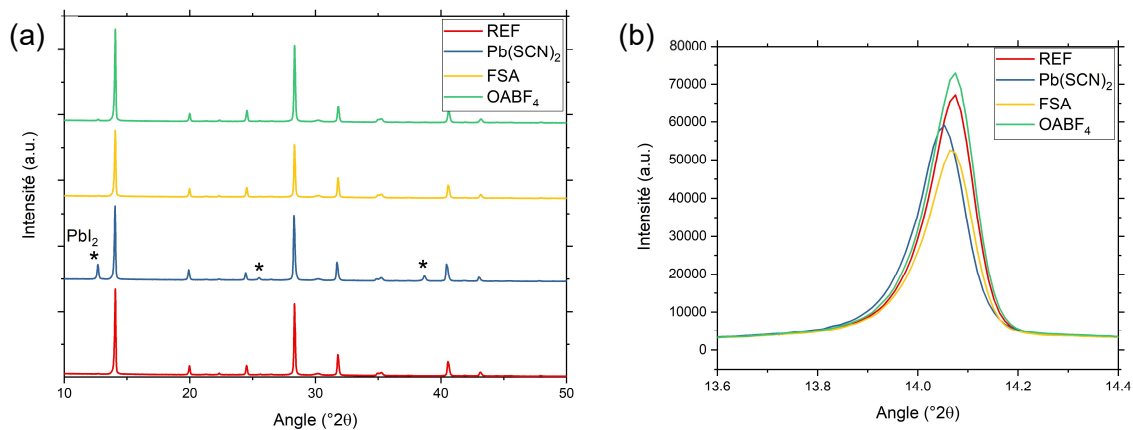


Figure 65 – (a) Diffractogrammes et (b) zoom du pic de Bragg attribué (011)/(001) pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK.

Les analyses morphologiques par MEB montrent une augmentation de la taille des grains avec $Pb(SCN)_2$ et $OABF_4$, Figure 66 (b) et (c). Les couches avec FSA ont une morphologie similaire à la référence, Figure 66 (a), (d), (e) et (h). Pour le $OABF_4$, les joints de grain sont moins visibles et potentiellement mieux passivés, Figure 66 (c) et (g). Dans le cas du $Pb(SCN)_2$ l'image MEB en coupe est très différente des autres, Figure 66 (f). La couche est très épaisse par endroits (> 5 μm) et a l'aspect d'un relief montagneux. Cette observation est inattendue car la surface de l'échantillon semble similaire aux autres couches. Son origine provient probablement d'un changement dans la cristallisation de la PK dû à la quantité d'additif $Pb(SCN)_2$ incorporée non optimale.

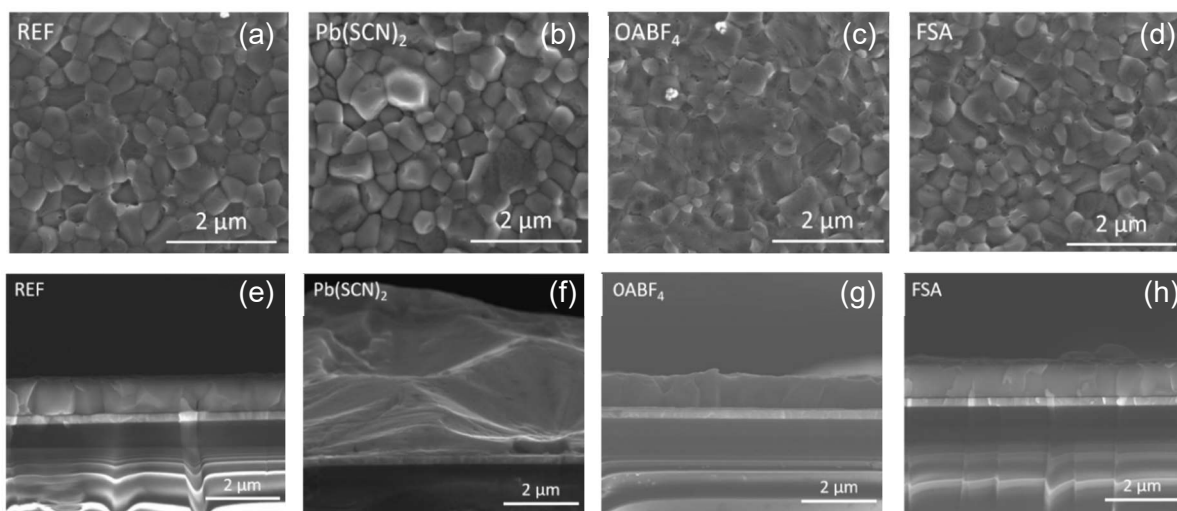


Figure 66 – (a) – (d) Images MEB de surface et (e) – (h) images MEB en coupe des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK.

Les mesures au spectrophotomètre montrent une absorbance légèrement plus importante pour l'échantillon avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, Figure 67 (a), sûrement liée à la très grande épaisseur de la couche PK à certains endroits, Figure 66 (f). E_g est environ égale à 1,28 eV pour toutes les conditions, comme le suggère le tracé de Tauc sur la Figure 67 (b).

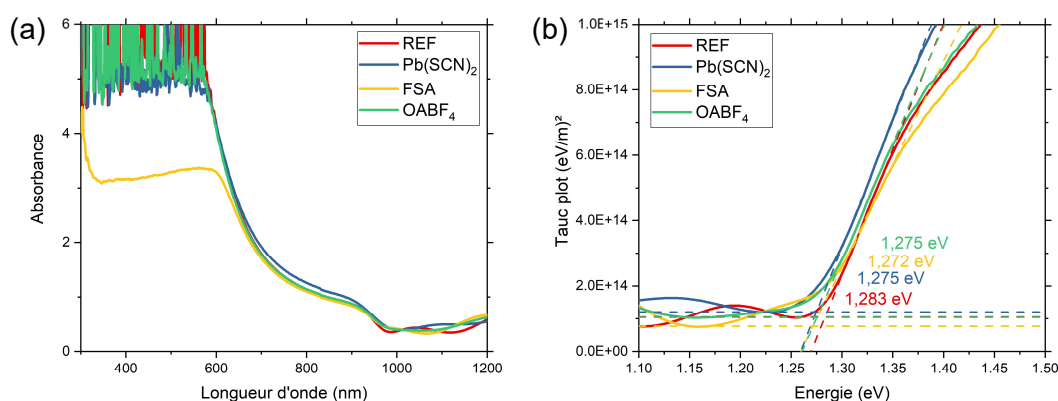


Figure 67 – (a) Spectres d'absorbance et (b) tracé de Tauc avec extraction du gap énergétique pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK.

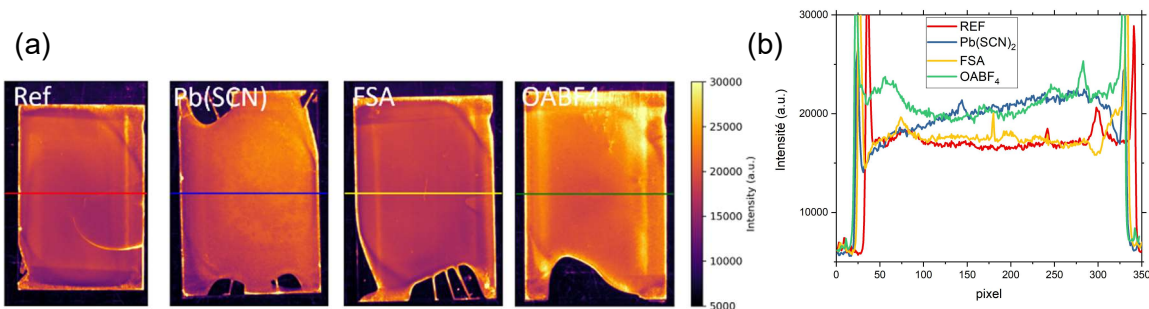


Figure 68 – (a) Images par photoluminescence et (b) profil d'intensité de photoluminescence pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK.

Les images et les profils PL montrent une intensité plus forte pour les couches PK avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et OABF_4 , Figure 68. Ces résultats sont bien corrélés avec une augmentation de la V_{oc} , Figure 64.

Cette première prospection d'additifs montre :

- Pour le FSA, quelques changements marginaux sur les performances et le matériau.
- Pour le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, un fort gain sur la V_{oc} confirmé par les mesures PL, une baisse importante du J_{sc} et un potentiel pour de meilleurs FF. La perte de J_{sc} est potentiellement liée à la forte épaisseur de la couche PK à certains endroits qui est probablement plus grande que la longueur de diffusion des charges.
- Pour le OABF_4 , un gain en V_{oc} confirmé par les mesures PL ainsi qu'un élargissement des grains et une passivation des joints de grain.

L'intérêt du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et son optimisation sont explorés plus en détail partie III.3.2. Pour la suite de cette prospection d'additif, l'influence de l'ajout du RbI, OABF_4 et GuaSCN en plus du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est regardée. Le RbI est utilisé pour la passivation des PK NBG sans MA et montre de très bonnes performances [223]. Il permet notamment d'améliorer la V_{oc} des cellules en migrant aux interfaces. Le GuaSCN permet d'augmenter la longueur de diffusion des charges [43]. Pour les PK de $1 \mu\text{m}$ il semble particulièrement efficace pour améliorer la collecte des charges (et donc le courant). Il a aussi un rôle dans la croissance de la couche pour promouvoir de plus gros grains. Les ions SCN^- sont possiblement à l'origine de ce comportement comme le montrent d'autres additifs de la famille des ions SCN^- , voir I.3.4.1.

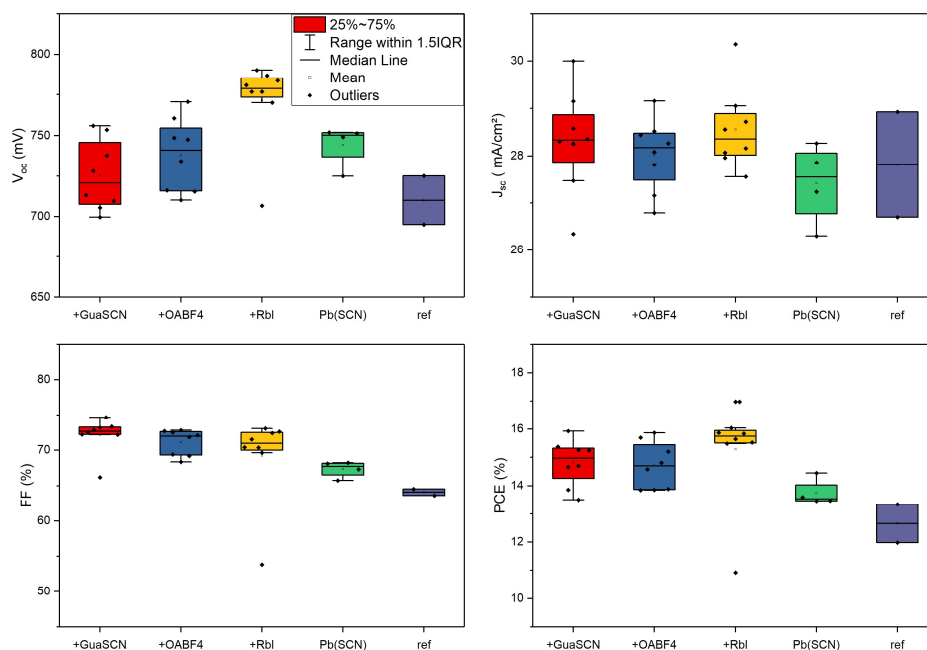


Figure 69 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec différents additifs extraits des courbes JV mesurées après une semaine de stockage. Le + devant les additifs signifie que l'additif est ajouté en plus du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

La Figure 69 présente les performances des cellules avec les différents additifs après une semaine de stockage. Toutes les conditions sont meilleures que la référence, aussi les nouveaux additifs sont comparés à la condition $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ seul. L'ajout de GuaSCN aux cellules avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ réduit la V_{oc} de la cellule de 744 mV à 725 mV mais augmente le J_{sc} de 27,4 mA/cm² à 28,3 mA/cm² et le FF de 67 % à 72 %. Avec l'ajout de OABF₄ en plus du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ la V_{oc} de 738 mV varie peu et le J_{sc} et le FF augmente à 28 mA/cm² et 71 % respectivement. Enfin, la combinaison Rbl + $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ donne une V_{oc} , un J_{sc} et un FF de 771 mV, 28,6 mA/cm² et 69 % respectivement, ce qui donne un rendement moyen de 15,3 % comparé à 13,7 % dans le cas $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ seul. Les performances avant stockage sont plus faibles à cause d'un J_{sc} plus faible mais les tendances entre conditions sont similaires, Figure annexe 34.

De plus, l'analyse des courbes JV aller-retour montre les phénomènes d'hystérésis des cellules selon les additifs utilisés, Figure 70. Ainsi, l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ augmente l'hystérésis de la cellule mais l'utilisation du Rbl en complément permet de compenser cette augmentation. A contrario, l'ajout de GuaSCN amplifie le phénomène.

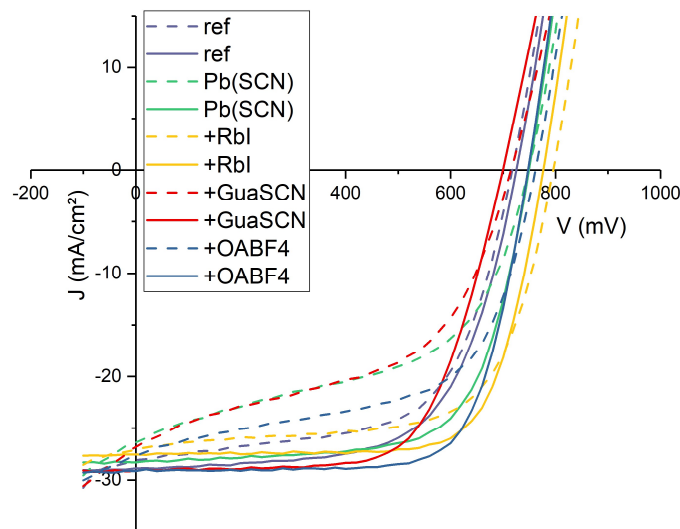


Figure 70 – Courbes JV aller (trait pointillé) – retour (trait plein) pour des cellules simple jonction avec différents additifs.

Les mesures d'absorbance ne diffèrent pas à première vue, Figure 71 (a). Les échantillons ont donc une épaisseur équivalente. Le tracé de Tauc montre une variation négligeable de E_g autour de 1,27 eV, Figure 71 (b). La pente de la modélisation linéaire au départ de l'absorption est plus raide lorsqu'il y a des additifs. Elle est maximale avec l'ajout de Rbl. Cette propriété est intéressante car elle signifie que la PK absorbe plus efficacement les photons proches de E_g avec du Rbl.

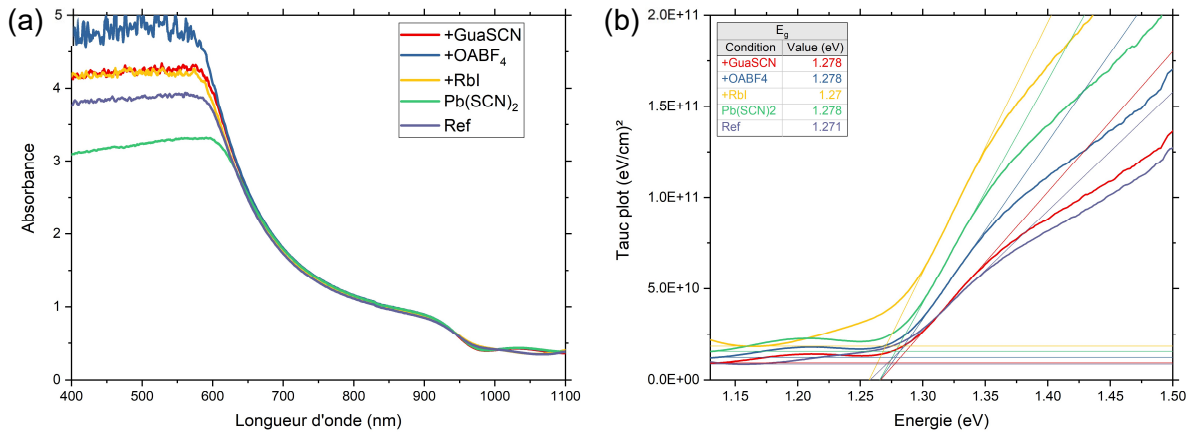


Figure 71 – (a) Mesures au spectrophotomètre de l'absorbance et (b) tracé de Tauc et modélisations linéaires de E_g pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK.

Les mesures DRX montrent la même phase cristalline pour tous les échantillons, Figure 72 (a). L'intensité des pics augmente légèrement avec l'ajout des additifs, Figure 72 (b). La position des pics de Bragg ($0XX$)/($00X$) diminue avec l'ajout des additifs pour un décalage minimum de $0,016^\circ 2\theta$ avec $OABF_4 + Pb(SCN)_2$, Figure 72 (c). Ce décalage est attribué à une diminution des lacunes et/ou à l'incorporation des additifs dans la maille cristalline. La FWHM diminue après ajout des additifs. Elle est minimum avec $OABF_4 + Pb(SCN)_2$ pour le pic $(011)/(001)$ et minimum avec $RbI + Pb(SCN)_2$ pour le pic $022/002$. Ces résultats montrent une augmentation de la taille des cristallites lors de l'ajout des additifs, donc moins de défauts structurels de la maille cristalline.

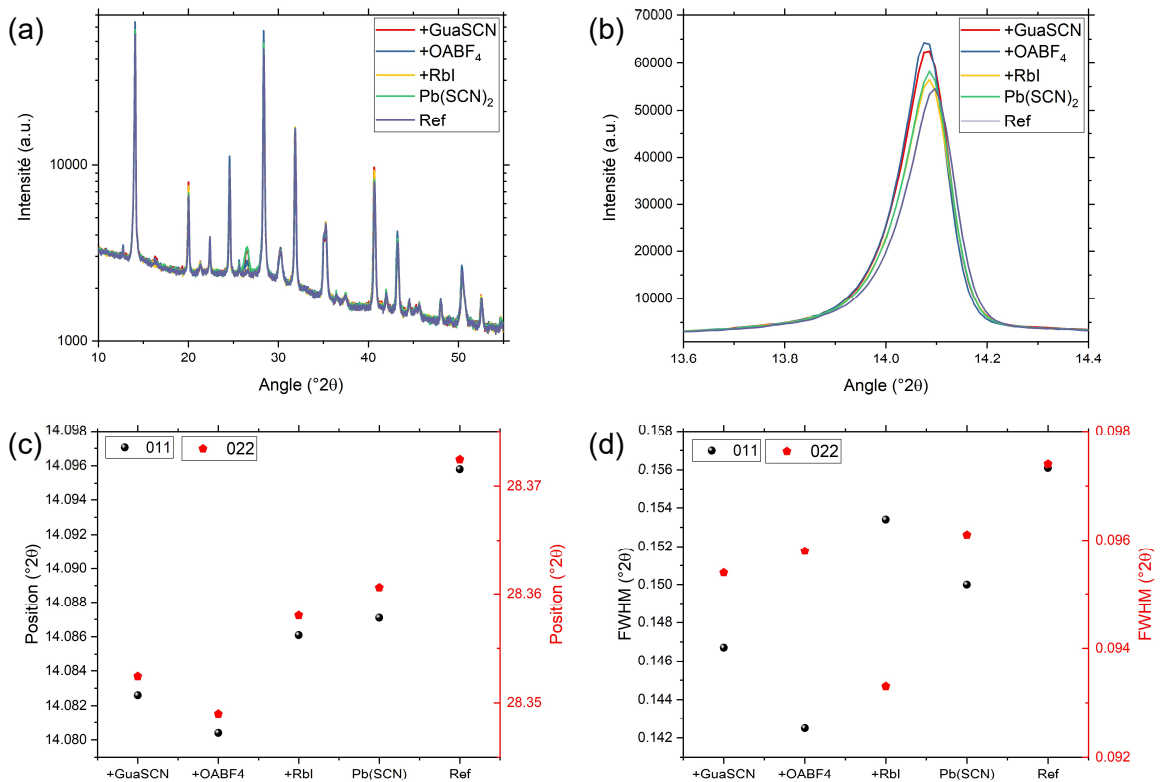


Figure 72 – (a) Diffractogrammes en échelle logarithmique et (b) zoom sur le pic de Bragg $(011)/(001)$ des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs dans la PK. (c) position et (d) FWHM des pics de Bragg $(011)/(001)$ et $(022)/(002)$ après modélisations.

Les mesures UPS renseignent sur les niveaux énergétiques des PK avec les différents additifs, Figure 73. E_{VB} de la référence diminue de -0,83 eV à -0,89 eV avec $Pb(SCN)_2$ et à -0,98 eV avec FSA alors qu'avec Rbl, E_{VB} augmente à -0,7 eV. Quant aux PK avec GuaSCN et OABF₄, les valeurs sont proches de la référence. Une augmentation de E_{VB} est favorable à l'extraction des trous au vu du niveau énergétique du PEDOT:PSS de -0,06 eV, présenté Figure 60. Et une diminution de E_{VB} à E_g constant, c'est-à-dire une diminution de E_{CB} , est favorable à l'extraction des électrons pour obtenir un meilleur alignement énergétique avec la bande de conduction du C_{60} situé à 0,4 eV de E_f , Figure annexe 39. Toutefois, la PK n'est pas forcément homogène tout au long de son épaisseur et particulièrement aux interfaces. De plus les mesures UPS sondent l'extrême surface des couches (1 à 5 nm) et donc les valeurs de E_{VB} sont les valeurs de la couche en surface. Ainsi, dire que le Rbl est favorable à l'extraction des trous d'après la Figure 73 suppose que E_{VB} est similaire à l'interface enterrée PEDOT:PSS/PK. Il est donc plus fiable de comparer ses mesures à l'interface avec le C_{60} . En l'occurrence les niveaux énergétiques de la PK avec Rbl sont moins favorables à l'extraction des électrons. A noter qu'ici l'échantillon avec Rbl ne possède pas de $Pb(SCN)_2$, il est donc possible que la diminution de E_{VB} avec l'ajout de $Pb(SCN)_2$ se compense avec l'ajout du Rbl.

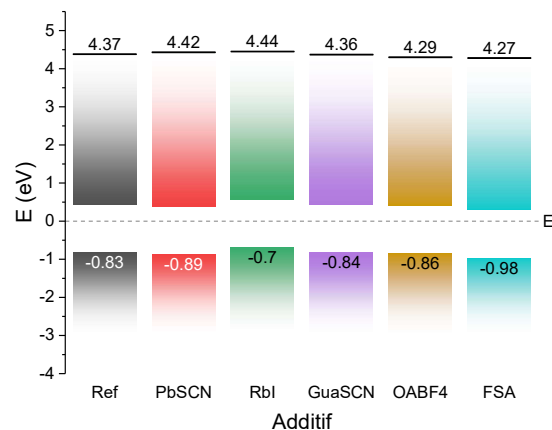


Figure 73 – Diagramme des niveaux énergétiques de PK avec différents additifs. Les valeurs sont issues des modélisations linéaires pour le travail de sortie, et gaussiennes pour la bande de valence, Figure annexe 35, Figure annexe 36 et Figure annexe 38.

L'analyse XPS par intégration des aires sous pics montre qu'il n'y a pas de différence notable sur la composition chimique en surface entre les échantillons, excepté pour l'échantillon avec Rbl qui présente un taux de Cs de 0,9 % comparé à environ 1,8 % pour les autres conditions, Figure annexe 41. A noter que le Rb est présent en surface de l'échantillon et pourrait prendre la place de Cs dans la maille cristalline, Figure annexe 42 (a). Néanmoins, le Rb est présent à 0,3 % en surface et la quantité est donc trop faible pour compenser tout le déficit. Les autres additifs ne sont pas visibles car en faible quantité ou bien leur élément distinctif est masqué par un autre pic (cas du B 1s masqué par le I 4s), Figure annexe 42 (b) et (c).

En conclusion de cette seconde étude prospective, l'ajout de Rbl permet d'obtenir des cellules PV performantes grâce à l'amélioration de la qualité de la PK et de ses interfaces. Son impact approfondi sur le système est donc détaillé partie III.3.3.

III.3.2. Influence du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$

L'influence du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ sur la PK NBG en cellule simple jonction est étudiée dans cette partie. Pour mettre en évidence des tendances quant à l'influence de cet additif, la concentration varie entre 0 % et 10 %. Contrairement à la partie précédente, le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est dissout dans du DMF et ajouté à l'encre de PK une fois les sels correctement dissouts. Cette méthode permet de doser facilement la concentration en additif dans l'encre de PK final et de garder la même composition de PK entre les différentes conditions. Néanmoins, l'ajout d'un autre solvant influence la concentration finale de PK. Le Tableau 4 résume la concentration de PK en fonction de la quantité d'additif incorporé.

$\text{Pb}(\text{SCN})_2$ (% mol)	0	0,25	0,5	1	2,5	5	10
c_{PK} (M)	2	1,98	1,96	1,92	1,8	1,6	1,2

Tableau 4 – Concentration de la PK en solution en fonction de la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ incorporée.

Les mesures au spectrophotomètre indiquent une diminution de l'absorbance avec l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, Figure 74 (a). Comme une couche moins épaisse absorbe moins qu'une couche épaisse d'après la loi de Beer-Lambert [330], la baisse d'absorbance est attribuée à la diminution de l'épaisseur de la couche lorsque la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ augmente, Figure annexe 43. E_g vaut environ 1,28 eV et varie peu en fonction de la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ajoutée, Figure 74 (b).

Les diffractogrammes montrent une baisse progressive de l'intensité des pics de PK (0XX)/(00X) et une augmentation des pics de PbI_2 avec la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ajoutée, Figure 75. Ainsi, le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ introduit un désordre réduisant l'orientation préférentielle selon (0XX)/(00X) des cristallites de PK.

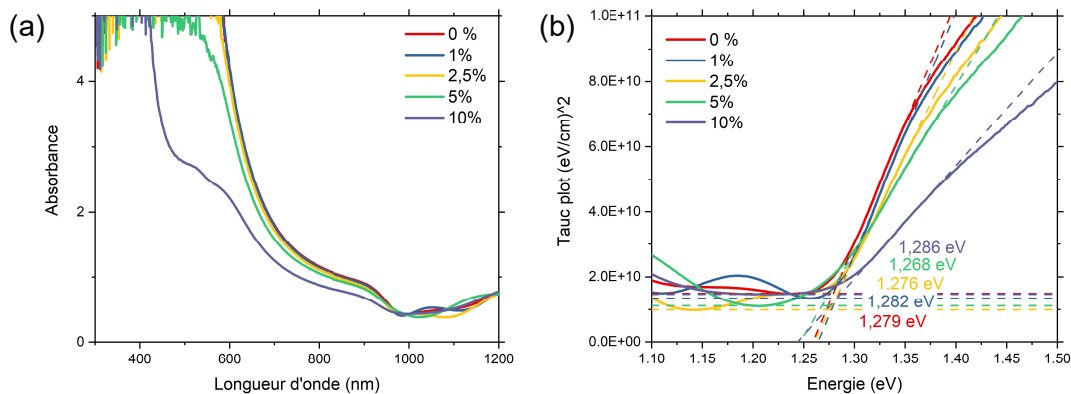


Figure 74 – (a) Mesures d'absorbance et (b) tracé de Tauc avec modélisation linéaire de E_g , en fonction de la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ incorporée.

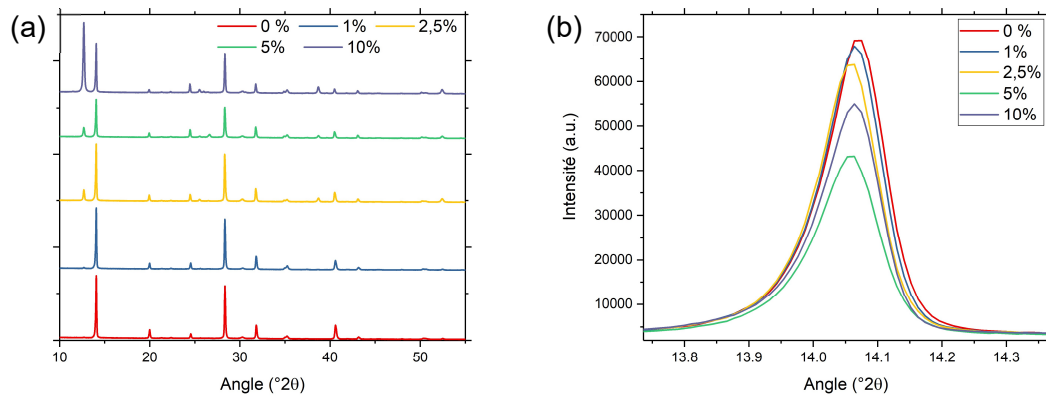


Figure 75 – (a) Diffractogrammes et (b) zoom sur le pic de Bragg (011)/(001) pour différentes quantités de Pb(SCN)₂.

L'analyse morphologique des couches montre une augmentation de la taille des grains lorsque la quantité de Pb(SCN)₂ augmente. Les images MEB de surface affichent aussi une accumulation de PbI₂ sous forme de petits grains blancs puis d'aiguilles aux joints de grain, Figure 77 (g) et (i). Ces résultats correspondent bien avec les diffractogrammes où le pic de PbI₂ s'intensifie avec la quantité de Pb(SCN)₂, Figure 75 (a). Ils sont aussi cohérents avec l'étude de Yu et al. [331]. La présence de PbI₂ dans les joints de grains est bénéfique pour la passivation des défauts, d'où le potentiel gain de performance grâce à cet additif [332].

Contrairement à l'image Figure 66 (f), il n'y a pas de grande variation d'épaisseur (> 2 μm) bien que celle-ci diminue progressivement lorsque la concentration en Pb(SCN)₂ augmente (i.e. la concentration en PK diminue), Figure 39 (b) et Figure annexe 43. Des cavités sont aussi présentes à l'interface PEDOT:PSS/PK dans le cas 5 % Pb(SCN)₂, Figure 77 (h). Elles sont problématiques pour une bonne extraction des trous. Globalement, la morphologie de la couche est dégradée lorsqu'une dose de Pb(SCN)₂ supérieure à 2,5 % est ajoutée. A haute concentration, le Pb(SCN)₂ peut induire des phases CsPbI₃ ce qui impacte fortement les performances PV de la cellule, [331].

L'ajout progressif de Pb(SCN)₂ diminue l'intensité du signal PL, Figure 76. Au premier ordre cette baisse est attribuée aux variations d'épaisseur des couches. Une épaisseur plus faible signifie moins d'absorption, donc moins de charges photogénérées donc moins de signal de photoluminescence. Ce résultat ne se corrèle pas avec les V_{oc} observées Figure 64.

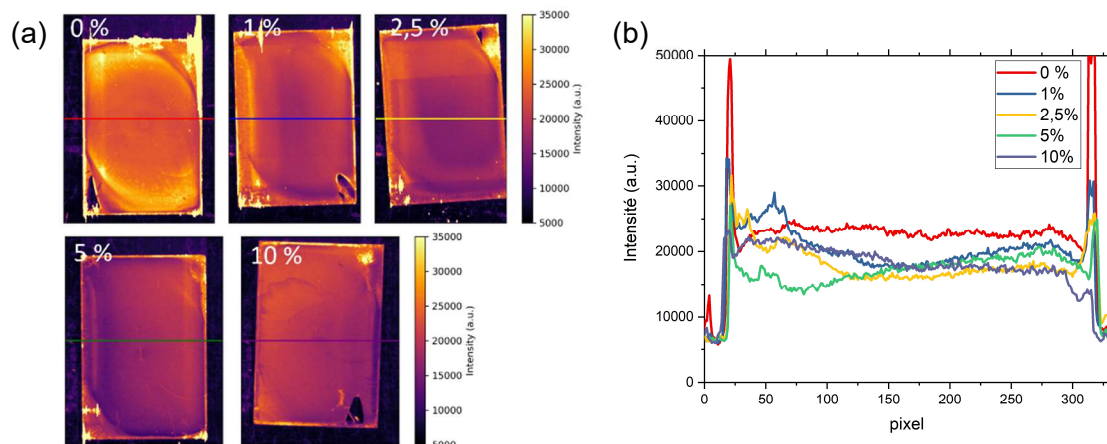


Figure 76 – (a) Images PL et (b) profils PL des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différentes concentrations de Pb(SCN)₂.

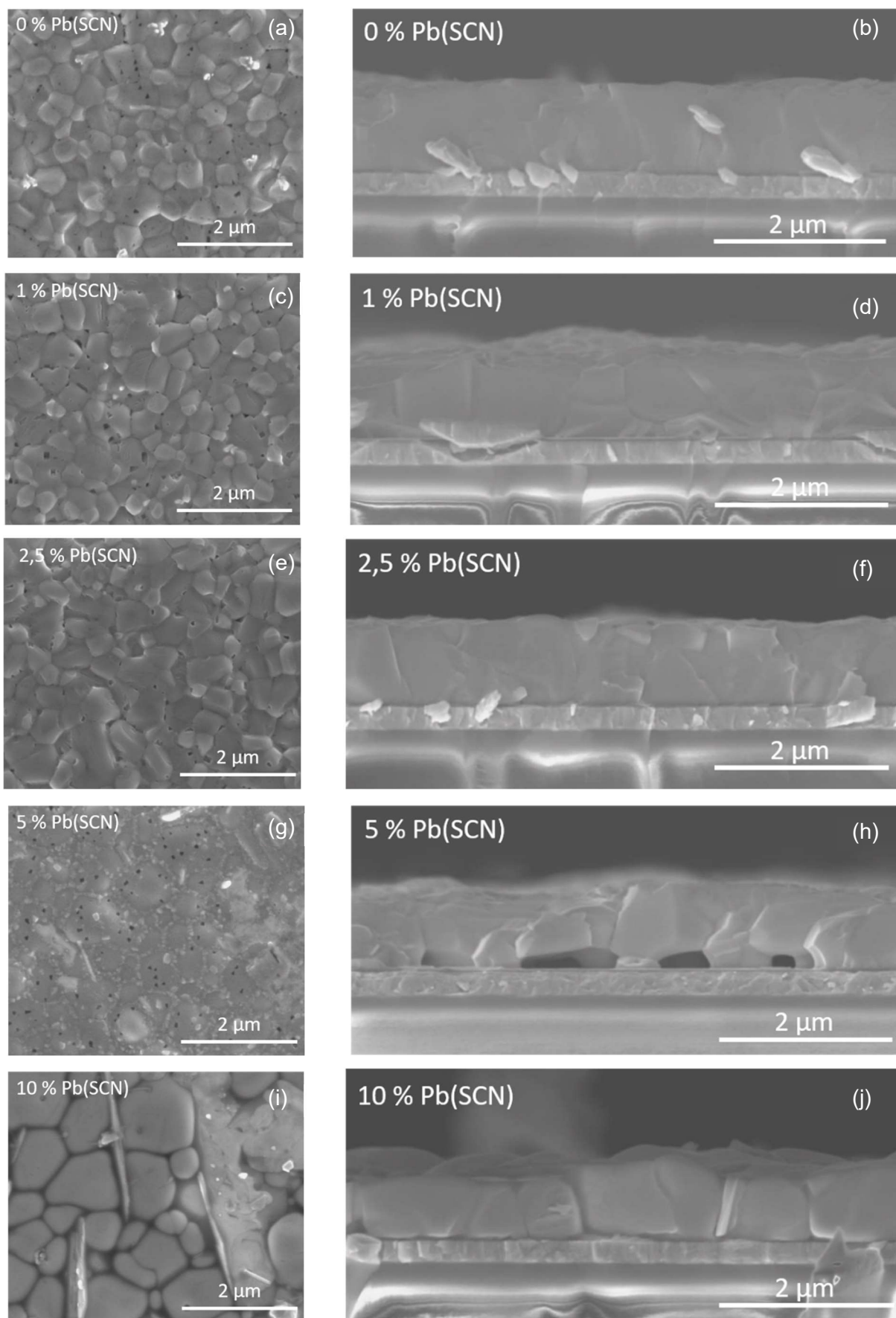


Figure 77 – (a), (c), (e), (g), (i) Images MEB de surface et (b), (d), (f), (h), (j) images MEB en coupe des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec différentes concentrations de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$. Les trous en surface sont dus à l'exposition à l'air des échantillons.

Pour comprendre l'influence du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ sur la V_{oc} , il faut regarder les mesures par TRPL à faible concentration de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ en fonction de l'architecture, Figure 78 (a). Avec la configuration V/PK, l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ diminue le temps de vie du signal PL de 1,15 ns à 1,06 ns et 1,04 ns pour 0 %, 0,5 % et 1 % respectivement. L'introduction de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ crée donc des défauts SRH dans le volume de la PK. Avec la configuration V/HTL/PK, le signal passe de 0,75 ns à 0,72 ns et 0,80 ns pour 0 %, 0,5 % et 1 % respectivement. Ainsi, le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ passive les défauts créés à l'interface PEDOT:PSS/PK. Enfin, avec une architecture V/HTL/PK/ETL, le signal augmente de 0,77 ns à 0,83 ns puis 0,87 ns avec 0 %, 0,5 % et 1 % respectivement. Ces résultats montrent que le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ passive les interfaces mais crée des défauts dans le volume de la PK. A noter que les temps de vie sont très courts et très proches de la limite d'acquisition de l'équipement de 0,6 ns. Par conséquent, cette analyse est à confirmer.

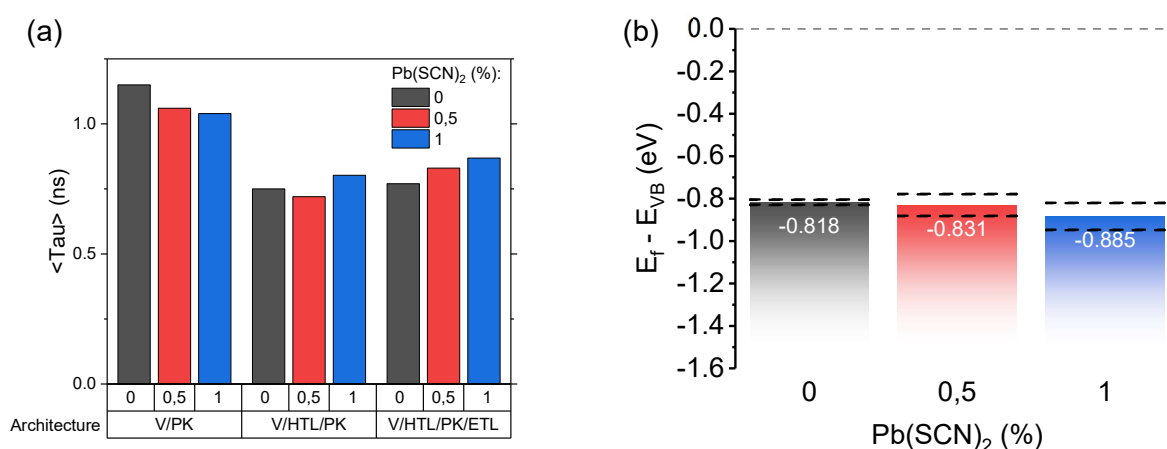


Figure 78 – (a) Temps de vie moyen du signal TRPL extrait des courbes Figure annexe 44 suite à une modélisation par deux exponentielles décroissantes en fonction du taux de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et de l'architecture. (b) Diagramme énergétique des niveaux de la bande de valence extraits des modélisations gaussiennes des spectres UPS Figure annexe 38. Les pointillés indiquent la déviation standard supérieure et inférieure.

Les analyses UPS montrent une diminution progressive de E_{VB} avec l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, Figure 78 (b). Comme E_g est constant (Figure 74 (b)), on peut supposer que E_{CB} diminue en suivant la tendance de E_{VB} . Ainsi, $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ modifie l'interface PK/ETL en diminuant E_{CB} , ce qui favorise l'extraction des charges vers le C_{60} car l'énergie des bandes de conduction passe de 0,462 eV à 0,449 eV puis 0,395 eV pour 0 %, 0,5 % et 1 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$. Ces valeurs se rapprochent de $E_{CB}^{\text{C}_{60}}$ égale à 0,4 eV, Figure annexe 39.

Le traitement des mesures XPS renseigne sur le pourcentage atomique des éléments en surface des échantillons avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, Figure 79. Les résultats indiquent une diminution du FA, Cs, I et N, et une augmentation des éléments F, O, Sn^{2+} . Ces variations peuvent être interprétées comme la présence de $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{F}_z$ en surface [103]. L'augmentation de cette espèce chimique en surface pourrait être la raison de la passivation de l'interface PK/ETL et de l'abaissement énergétique de E_{CB} .

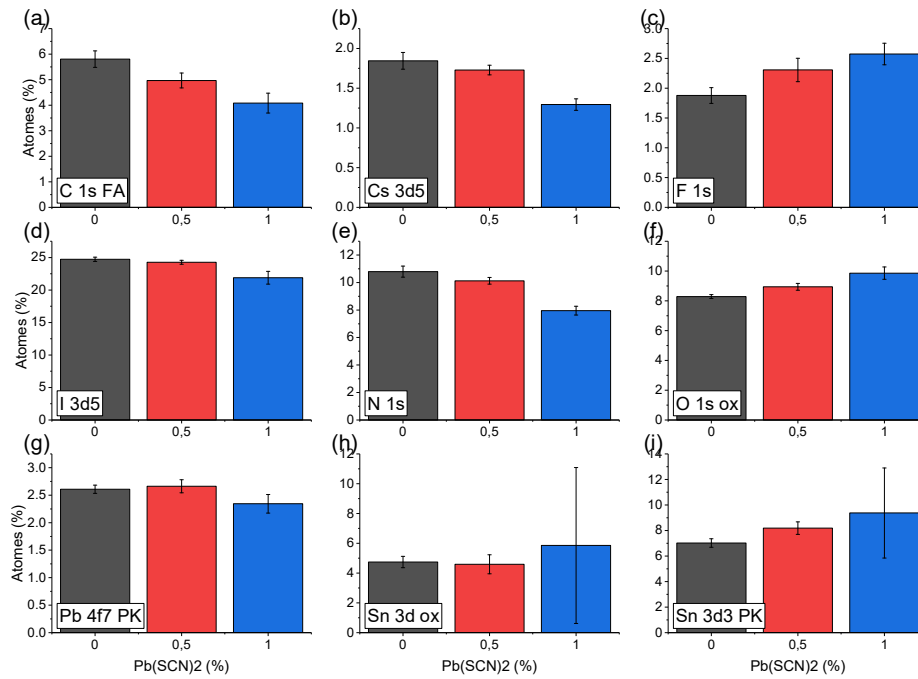


Figure 79 – Proportions atomiques des éléments (a) C dans le FA, (b) Cs, (c) F, (d) I, (e) N, (f) O oxydé, (g) Pb^{2+} , (h) Sn^{4+} et (i) Sn^{2+} , extraits des modélisations des pics XPS, Figure annexe 45.

Les performances des cellules s'améliorent à faible quantité de $Pb(SCN)_2$ pour atteindre un maximum à 12,5 % pour 0,5 % $Pb(SCN)_2$, puis diminuent drastiquement suite à une chute massive du J_{sc} , Figure 80. D'après l'analyse matériaux précédente, le $Pb(SCN)_2$ va passer les interfaces et créer des défauts dans le volume de PK. Ainsi, une fois les interfaces passivées, un ajout supplémentaire de $Pb(SCN)_2$ va seulement dégrader la PK et limiter sa photogénération.

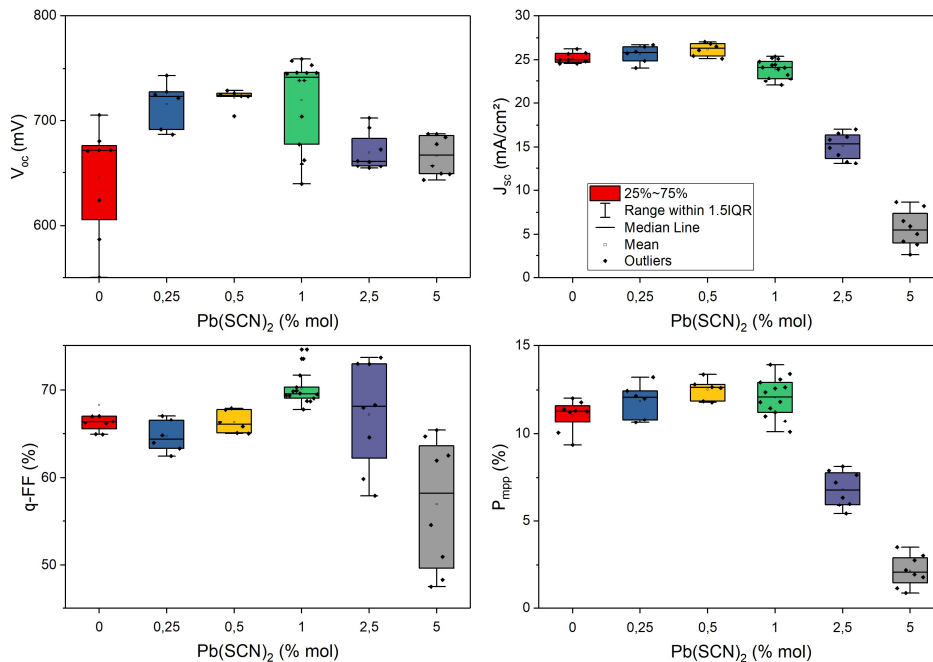


Figure 80 – Performances PV des cellules simple jonction avec 0 à 5 % de $Pb(SCN)_2$. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

Pour confirmer cette hypothèse, une seconde expérience est réalisée où le taux de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est fixé à 1,6 %, soit au-dessus de la valeur optimale de 0,5 % observée Figure 80 mais moins importante que la valeur critique de 2,5 % où la morphologie et les performances sont fortement impactées. Cette expérience varie la concentration de la PK avec ou sans $\text{Pb}(\text{SCN})_2$. Les paramètres des cellules sont présentés Figure 81. A noter que les données pour 2 M de concentration PK sans $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ sont absentes suite à une erreur de manipulation. Néanmoins, la tendance souhaitée sur le J_{sc} est bien visible. Sans $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, le courant augmente légèrement de 25,1 mA/cm^2 à 1,4 M à 25,8 mA/cm^2 à 1,8 M, car plus de lumière est absorbée et la distance de diffusion des charges n'est pas limitante. Mais dans le cas avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ la tendance s'inverse et le courant diminue lorsque la concentration augmente, le J_{sc} passe de 23,9 mA/cm^2 à 1,4 M à 21,9 mA/cm^2 à 2 M. A 1,6 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, l'optimum de 0,5 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est dépassé et de fortes chutes de courant sont observées Figure 80. En abaissant la concentration de PK, la quantité absolue de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ diminue dans la cellule alors que sa quantité relative à la PK ne change pas. De plus, l'aire des interfaces HTL/PK et PK/ETL est indépendante de l'épaisseur de PK. Ainsi, dans le régime où la quantité optimale de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est dépassée, les interfaces sont déjà passivées et l'excédent dégrade le volume de la PK. La diminution de la concentration et donc du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ réduit la dégradation du volume de PK et donc les pertes sur le J_{sc} s'atténuent. Cette interprétation valide les hypothèses énoncées plus haut sur les mécanismes du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ dans la passivation de la cellule NBG. A noter qu'il existe un optimum sur la quantité de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ à trouver pour chaque concentration de PK si le taux de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est relatif à la concentration.

Aussi, le FF des cellules s'améliore lorsque le $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est incorporé bien que la quantité ajoutée soit supérieure à l'optimum, Figure 80 et Figure 81. Cela signifie que le transfert des charges est facilité avec l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et qu'il y a encore des défauts à passiver aux interfaces.

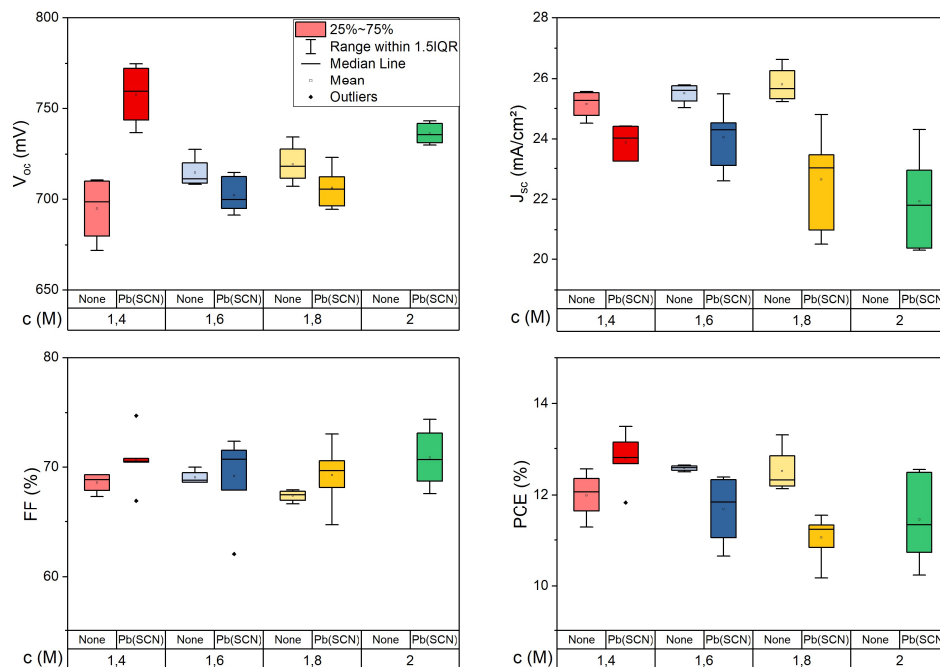


Figure 81 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec ou sans 1,6 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ pour différentes concentrations de PK. Données extraites des valeurs suivies.

Par la suite, lorsque du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ est incorporé dans la PK NBG sa quantité est fixée à 0,5 % mol car c'est le point optimal pour une PK concentrée à 2 M, Figure 80.

III.3.3. Influence du Rbl

L'étude suivante porte sur l'ajout du Rbl dans une PK NBG dopée à 0,5 % mol de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ (en plus du SnF_2 et Sn^0). Ce composé est dilué à part de la PK dans du DMF:DMSO avec un rapport 2:1 (similaire à la PK) ou dans du DMF seul, puis ajouté et agité par barreau magnétique dans l'encre de PK entre 10 et 30 minutes avant le dépôt des couches de PK. Ainsi, comme pour le cas du $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, l'ajout du Rbl modifie la concentration de la PK en solution ainsi que le taux de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, Tableau 5. De plus, l'ajout du Rbl influence la cristallisation de la PK à l'interface HTL/PK. Des petits îlots ressemblant à des flocons sont visibles sur l'échantillon côté verre, Figure annexe 47. Ce phénomène semble être accentué lorsque le Rbl n'a pas été proprement mélangé à l'encre PK, Figure annexe 47 (c).

Rbl	(% mol)	0	0,5	1	2	5
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	(% mol)	0,5	0,49	0,48	0,46	0,4
C_{PK}	(M)	1,96	1,92	1,88	1,84	1,6

Tableau 5 - Influence de la proportion de Rbl sur la proportion de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et la concentration de PK.

L'absorption de la PK diminue lorsque le Rbl augmente, Figure 82 (a). Cette diminution s'explique par la différence d'épaisseur entre les échantillons, due à la variation de concentration de la PK, Tableau 5. Plus il y a de Rbl, plus il y a de DMF à l'encre de PK et donc plus la concentration baisse. E_g semble légèrement diminuer de 1,28 eV à 1,26 eV lorsque le taux de Rbl augmente de 0 % à 5 %, Figure 82 (b). Cette baisse est potentiellement liée à l'incorporation de Rb dans la maille cristalline.

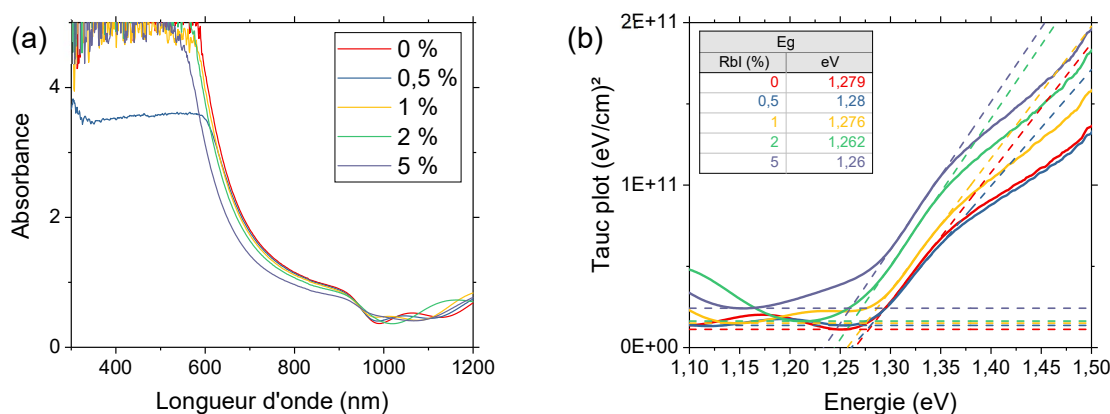


Figure 82 – (a) Absorbance et (b) tracé de Tauc avec modélisation linéaire de E_g , pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK dopée au Rbl.

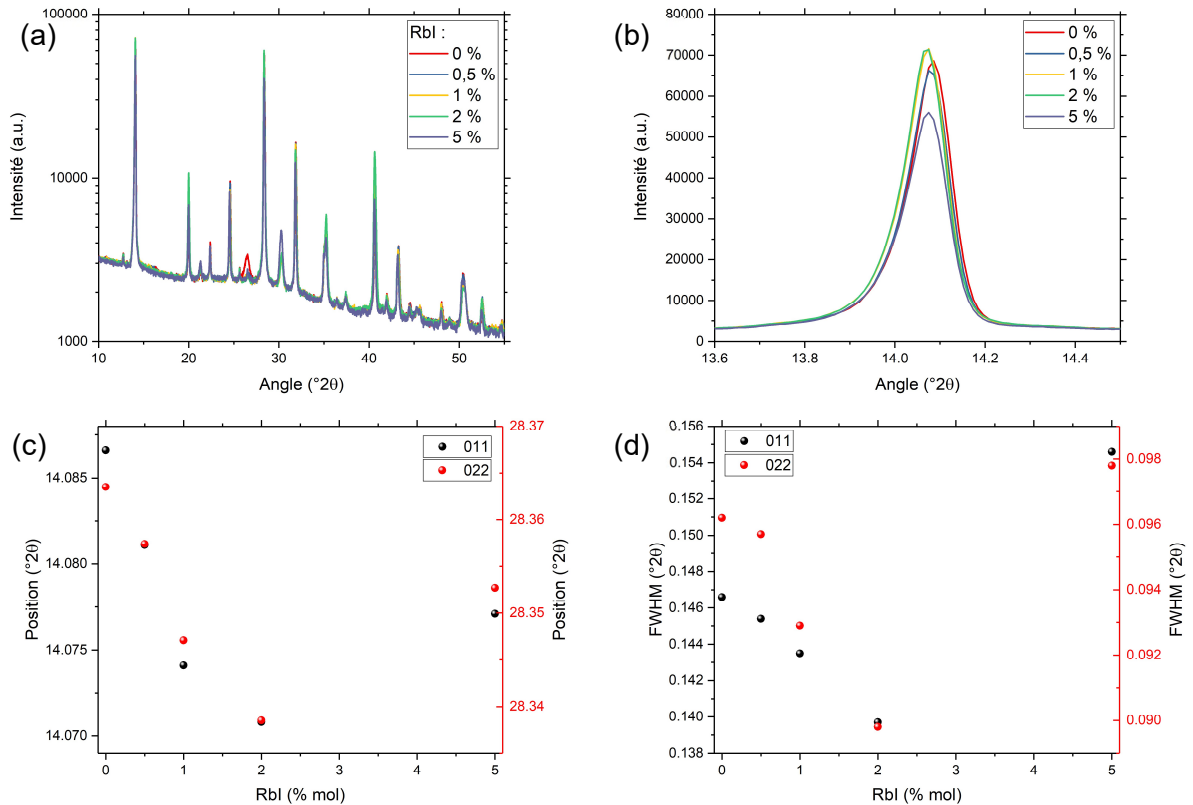


Figure 83 – (a) Diffractogrammes et (b) zoom sur le pic de Bragg (011)/(001) de la PK. (c) Position et (d) FWHM extraits de la modélisation des pics (011)/(001) et (022)/(002). Mesures faites sur des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK dopée au RbI

L'analyse cristallographique de la PK ne montre pas de changement de phase lorsque du RbI est incorporé, Figure 83 (a). L'intensité des pics de PK est plus importante à 1 % et 2 % de RbI, Figure 83 (b). Après une modélisation de ces pics, leur position diminue progressivement jusqu'à 2 % de RbI puis augmente à nouveau à 5 %, Figure 83 (c). De même, la FWHM est minimale à 2 % de RbI, Figure 83 (d). L'augmentation de l'intensité, la diminution de la position et de la FWHM, traduisent une réduction des micro-contraintes possiblement due à moins de lacunes via l'incorporation du Rb dans la maille, une meilleure orientation des grains selon (0XX)/(00X) et de plus grandes cristallites.

Les échantillons ont une morphologie de surface très similaire, Figure 84. La taille des grains à 5 % de RbI est plus importante, Figure 84 (i). En coupe, les échantillons ont une majorité de grains colonnaires avec une rugosité de surface faible, excepté avec 5 % de RbI. Cet échantillon montre de nombreuses cavités entre la PK et le HTL ainsi qu'une absence de grains colonnaires, Figure 84 (j). Il est probable qu'une forte dose de RbI accélère la cristallisation de la PK et forment ces cavités, comme le montrent les images Figure annexe 47.

L'épaisseur des couches de PK évolue de (990 ± 37) nm à 0 % de RbI, à (720 ± 14) nm à 5 % de RbI, Figure 85 (a). Ce résultat confirme la diminution de l'épaisseur en fonction de la concentration, hypothèse faite précédemment sur les résultats d'absorbance, Figure 82 (a).

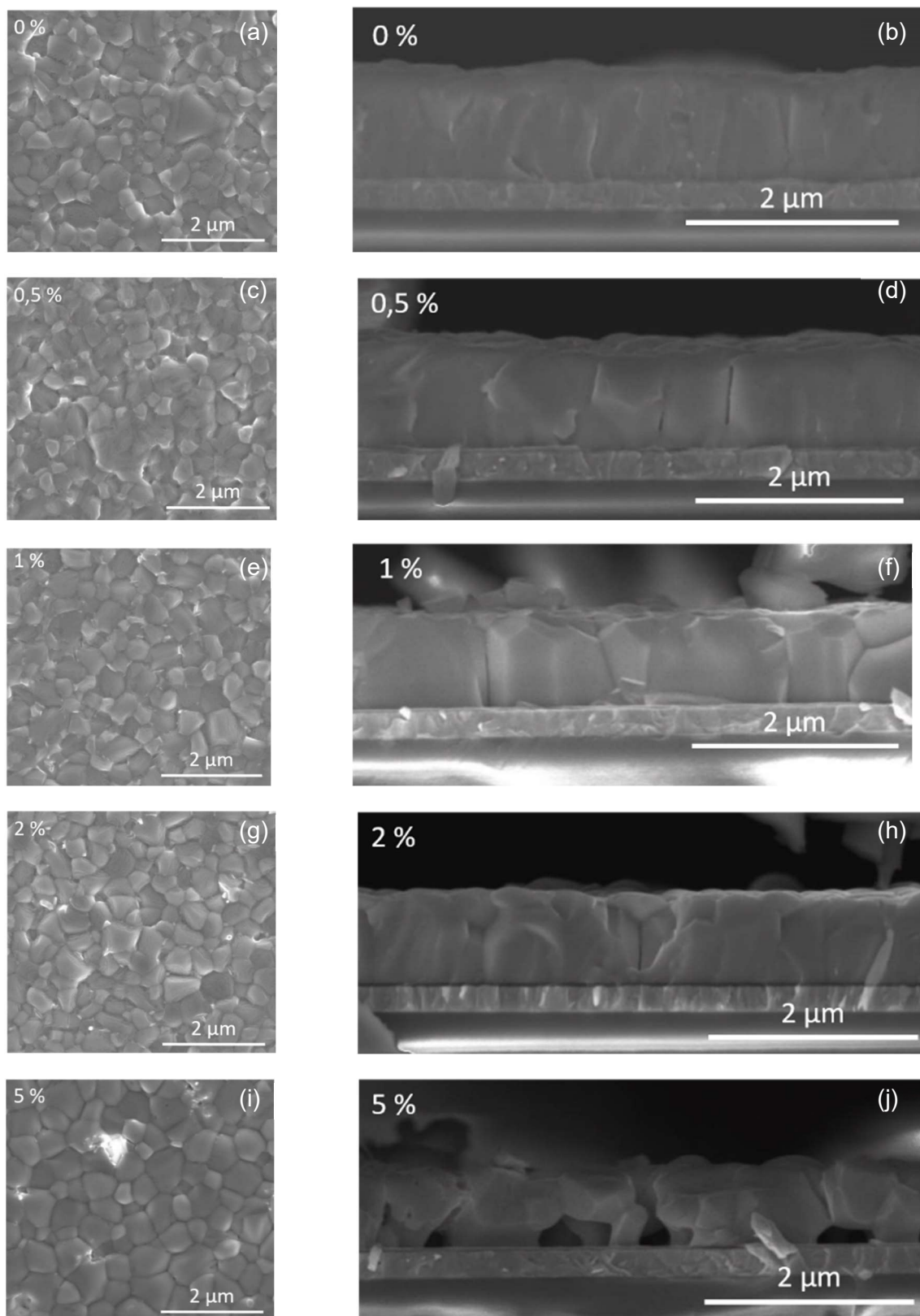


Figure 84 – (a) (c) (e) (g) (i) Images MEB de surface et (b) (d) (f) (h) (j) images MEB en coupe des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK dopée au RbI.

Les modélisations des courbes UPS permettent de construire le diagramme énergétique Figure 85 (b). Les données pour le RbI sont les mêmes que celles présentées Figure 73. L'ajout du HTL (PEDOT:PSS) et du ETL (C_{60}) sur le diagramme met en avant les différences

énergétiques aux interfaces. Ainsi, l'augmentation de E_{VB} avec le RbI est favorable à l'extraction des trous vers le PEDOT:PSS et permet d'accentuer la barrière de potentiel entre le transfert des trous à l'interface PK/ETL. Mais en contrepartie, E_{CB}^{PK} avec RbI s'éloigne du niveau de E_{CB}^{C60} . Cette analyse est similaire à celle effectuée partie III.3.1.

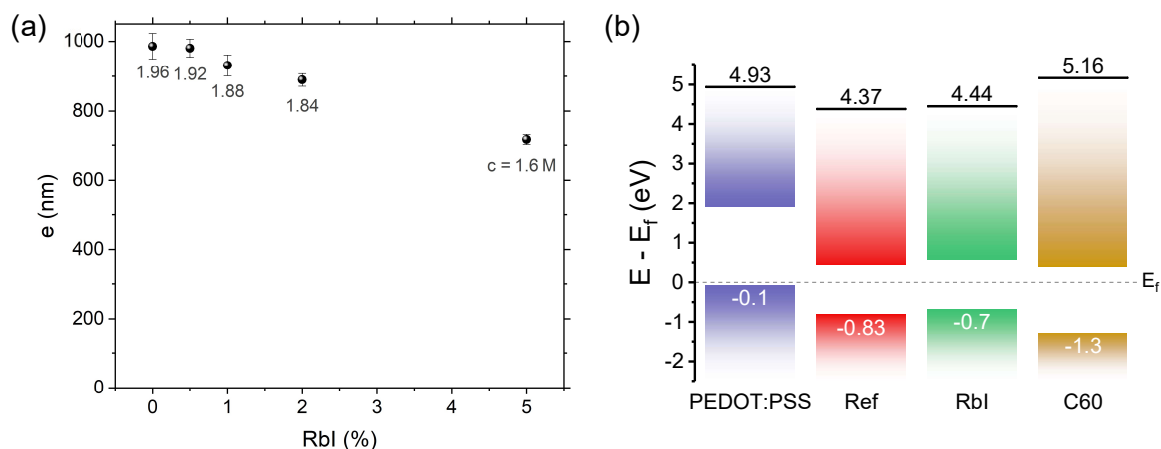


Figure 85 – (a) Epaisseurs des échantillons en fonction de la quantité de RbI (mesurées au MEB). Les annotations indiquent la concentration de la PK pour le taux de RbI utilisé. (b) Diagramme énergétique construit d'après la modélisation des courbes UPS, Figure annexe 26, Figure annexe 38 et Figure annexe 39.

L'analyse XPS puis la modélisation de chaque pic donne la proportion atomique des éléments composant la surface des échantillons avec ou sans RbI, Figure 86. La proportion de Cs et Pb augmente et l'O et le Sn^{2+} (Sn dans la maille PK) diminue. Ces variations sont en dehors des barres d'erreurs relatives à la modélisation mais il est fortement probable qu'elles ne soient pas suffisamment significatives vis-à-vis de la dispersion de composition entre échantillons. Ces résultats plus précis, basés sur les modélisations des pics, contredisent et remplacent les résultats obtenus par intégration des aires sous pic, Figure annexe 41.

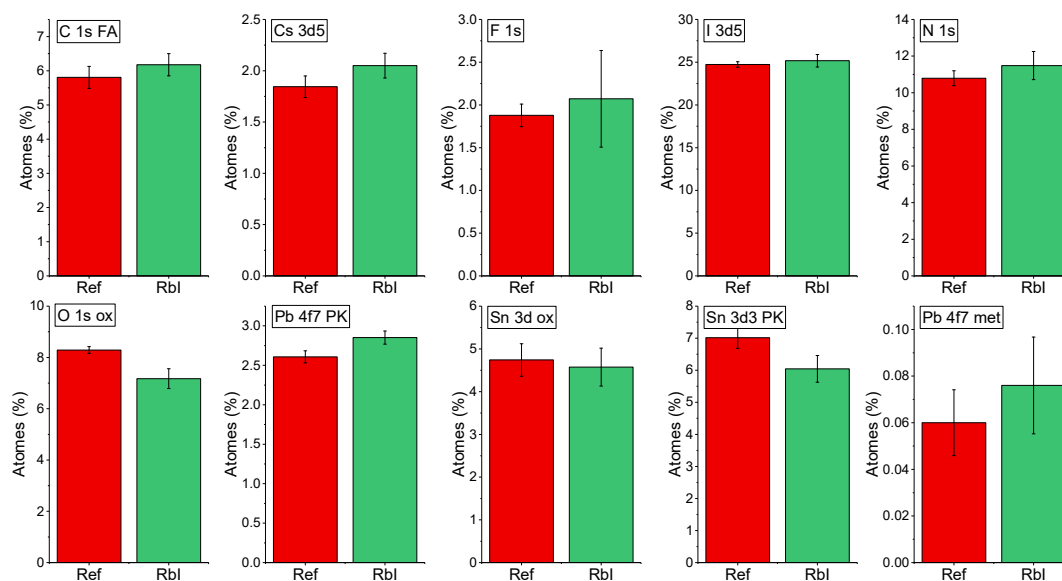


Figure 86 – Proportions atomiques des éléments C dans le FA, Cs, F, I, N, O oxydé, Pb^{2+} (Pb 4f PK), Sn^{4+} (Sn 3d ox), Sn^{2+} (Sn 3d PK) et Pb^0 (Pb 4f met) extraits des modélisations des pics Figure annexe 40, pour les échantillons ref et RbI.

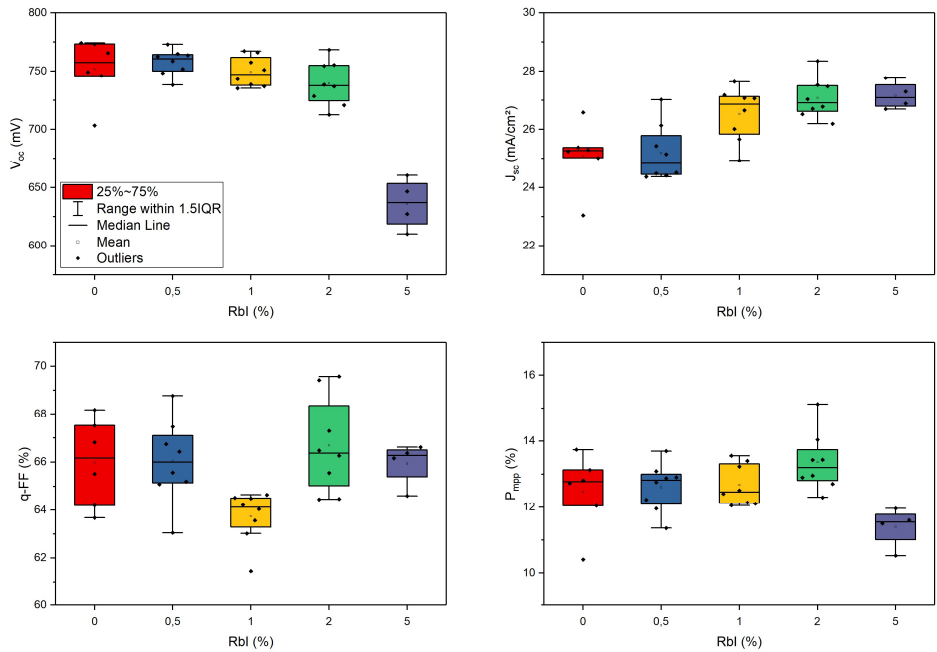


Figure 87 – Paramètres PV de cellules simple jonction NBG avec différentes proportions de Rbl. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies après une semaine de stockage.

Les paramètres PV des cellules avec différents taux de Rbl sont présentés Figure 87. Les résultats montrent une diminution progressive de la V_{oc} de 750 mV à 640 mV mais une augmentation du J_{sc} de 25,1 mA/cm² à 27,2 mA/cm² lorsque Rbl augmente de 0 % à 5 %. Le FF semble similaire entre échantillons aux alentours de 66 %. Au final, 2 % de Rbl permet d'obtenir les meilleurs PCE de 13,4 % en moyenne (ref à 12,5 %). La tendance est différente pour les mesures à la fin de la fabrication où le point optimum est à 1 % mol de Rbl, Figure annexe 48. Il y a donc des phénomènes de maturation différents entre les conditions.

De plus, l'hystérésis observée sur la référence diminue avec le Rbl, Figure 88. Dans le cas 5 % de Rbl, les courbes se superposent quasiment. Ces phénomènes d'hystérésis étant dûs aux ions dans la PK, le Rbl réduit les mouvements ioniques possiblement via son incorporation partielle dans la maille cristalline comme observé sur la Figure 83 (c).

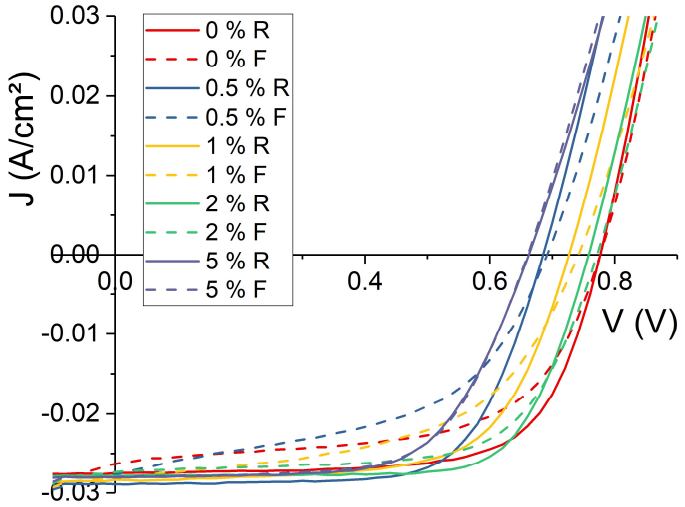


Figure 88 – Courbes JV aller (F)-retour (R) pour différentes quantités de Rbl incorporées dans la PK.

En conclusion, l'ajout de RbI dans la PK permet de réduire les micro-contraintes via l'incorporation partielle de Rb^+ dans la maille cristalline, d'augmenter E_{VB} , d'augmenter la récupération du courant et de réduire l'hystérésis des cellules. Néanmoins, son ajout impacte la cristallisation de la PK à l'interface HTL/PK et peut devenir problématique si l'encre PK est inhomogène. Par la suite, le ratio optimisé de RbI à incorporer dans la PK est fixé à 2 % mol.

III.3.4. Conclusions de l'étude des additifs dans la pérovskite

Les études d'optimisations du volume de la PK NBG via incorporation d'additifs ont permis de sélectionner et d'étudier deux additifs pour le système NBG : le $Pb(SCN)_2$ et le RbI. Ils permettent de passiver des défauts aux interfaces et dans le volume de la pérovskite, ce qui améliore les performances de 11,1 % sans additif à 13,5 % avec les deux additifs. Cependant, le système étudié présente encore des défauts au vu de la différence de performances avec la littérature, voir I.3.1, notamment sur le J_{sc} (ici aux alentours de 28 mA/cm^2 par rapport aux records au-dessus de 33 mA/cm^2). L'origine de la différence de J_{sc} peut être liée à la longueur de diffusion des charges, aux défauts aux interfaces et à l'oxydation du Sn^{2+} . Elle peut aussi être due à l'absorption parasite de l'ITO. Au vu du taux de $Sn^{4+}/(Sn^{2+}+Sn^{4+})$ de 43 % pour la PK optimisée $Pb(SCN)_2$ et RbI, Figure 86, la PK NBG est encore trop exposée à l'oxygène. De futures optimisations nécessiteront donc une attention particulière aux procédés de réalisation des cellules. Aussi, d'autres additifs ont le potentiel d'améliorer les performances car ils montrent un intérêt dans la passivation des défauts, la réduction de la dispersion des performances, la stabilité des cellules, etc., voir I.3.4.1. Enfin, pour obtenir plus d'informations sur le rôle des additifs, des mesures complémentaires devraient être envisagées, comme par exemple : le ToF SIMS pour regarder la répartition des éléments selon l'épaisseur de la PK, l'IPES pour analyser la bande de conduction ou encore la photoluminescence absolue pour une information sur les potentiels chimiques et la création de défauts selon l'architecture étudiée. Ces caractérisations sont peu accessibles, coûteuses et chronophages, c'est pourquoi elles n'ont pas pu être réalisées ici.

III.4. Passivation de surface de la pérovskite

Cette dernière partie aborde l'optimisation des cellules simple jonction NBG via la passivation de l'interface PK/ETL. Cette interface est très largement étudiée dans la littérature car elle est source de nombreuses recombinaisons non radiatives, notamment avec l'utilisation du C_{60} comme ETL. Pour rappel de la partie I.3.4.3, les traitements de surface sont utilisés pour cinq raisons : (i) améliorer la qualité de la pérovskite (cristallinité, rugosité, ...), (ii) réduire la quantité de Sn^{4+} en surface car ils piègent les charges photogénérées et augmentent la concentration de trous, (iii) passiver les défauts de surface de la PK comme les lacunes, les interstitiels ou les impuretés, (iv) améliorer les propriétés électriques et énergétiques de l'interface et (v) réduire l'impact du C_{60} en contact direct avec la PK. Pour passiver cette interface, il a donc été envisagé d'ajouter une ou plusieurs couches en surface, voir I.3.4.3.

Pour la suite, les passivations testées sont : une couche de Al_xO_y réalisée par ALD [135], puis des couches de SrI_2 et $EDAI_2$ déposées à la tournette [227].

III.4.1. Influence de l' Al_xO_y

L' Al_xO_y est utilisé comme passivation de surface des PK WBG pour gagner en V_{oc} et FF [135], voir IV.2.2. Les niveaux énergétiques de Al_xO_y sont défavorables à l'extraction des charges

[333]. Le mécanisme de passivation consiste à modifier les courbures de bandes de l'interface tout en laissant les charges capables de traverser par effet tunnel. Par conséquent, l'épaisseur, qui doit être fine, est fixée à 1,2 nm. La couche de Al_xO_y est réalisée par ALD. Cette technique a pour but de déposer des couches conformes, fines et compactes, voir II.1.5. La couche ETL est une bi-couche C_{60}/BCP et l'ajout de Al_xO_y se fait entre la PK et le C_{60} .

Les analyses matériaux ne montrent pas d'altération de la phase cristallographique de la PK avec l'ajout de Al_xO_y , Figure 89 (a). De même, il n'y a pas de changement significatif de E_g après ajout de Al_xO_y , Figure 89 (b).

Toutefois, la réponse des cellules simple jonction montre une dégradation du J_{sc} et de la V_{oc} , et une plus forte R_s avec la couche Al_xO_y , Figure 90. Les valeurs de J_{sc} inférieures à 5 mA/cm^2 sont similaires aux valeurs des cellules sans SnF_2 , Figure 51. Pour réaliser la couche Al_xO_y , il faut alterner des cycles entre le précurseur à base d'aluminium et la vapeur d'eau (H_2O). Ainsi, durant ce procédé, la couche de PK à base de Sn est exposée à l'oxygène. Il est probable que les dégradations observées proviennent de l'oxydation de Sn^{2+} .

Finalement, la passivation avec une couche Al_xO_y réalisée par ALD n'est pas compatible avec les cellules NBG.

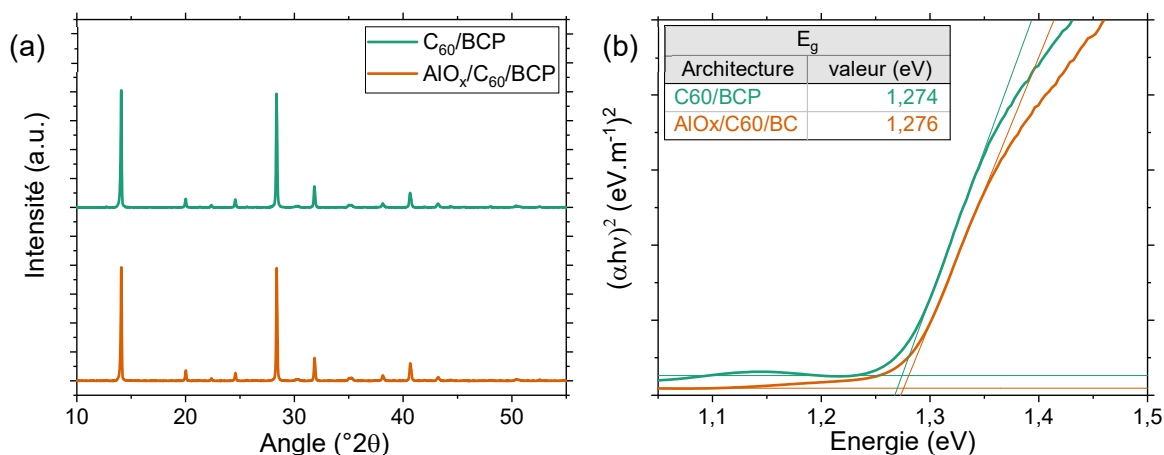


Figure 89 – (a) Diffractogrammes et (b) tracé de T_{auc} avec modélisations linéaires pour trouver E_g , pour des cellules simple jonction avec ou sans passivation Al_xO_y (noté AlO_x) à l'interface PK/ETL.

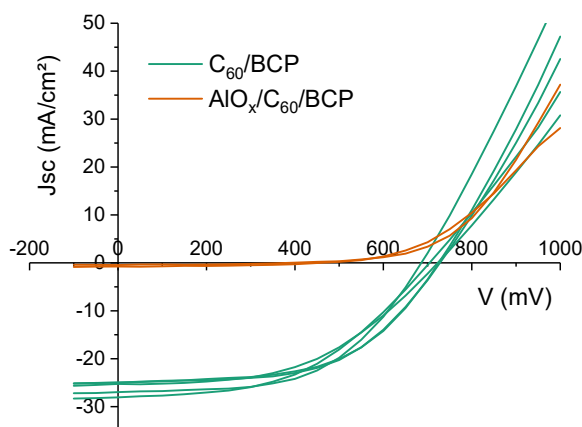


Figure 90 – Courbes JV de cellules simple jonction avec ou sans passivation de la surface de la PK avec une couche d' Al_xO_y .

III.4.2. Influence du SmI_2

L'iodure de samarium (SmI_2) n'a pas été utilisé comme passivation de surface pour des PK NBG à notre connaissance. Néanmoins, il a montré un intérêt dans le dopage : de couches de transport comme le NiO_x ou le TiO_2 [334], [335], de couche ré-émettrice de lumière [336], de la PK pure Pb ou pure Sn [337], [338], de couche CIGS [339], etc. Dans sa formulation SmI_2 , son état électronique est Sm^{2+} mais son état le plus stable est Sm^{3+} . L'idée est donc d'ajouter le composé SmI_2 en surface du matériau et qu'après dépôt, Sm^{2+} transite vers l'état Sm^{3+} en libérant un électron en surface de la PK [337]. La surface serait ainsi dopée n ce qui serait favorable aux transferts des charges, Figure 91.

Le SmI_2 est dissout dans de l'IPA anhydre et déposé à la tournette après recuit et thermalisation de la PK. Par la suite, l'influence du SmI_2 est regardée en surface de la PK à différentes concentrations. Pour séparer l'influence de l'IPA du SmI_2 , un traitement de surface à l'IPA seul est réalisé, il est noté 0 mg/mL de SmI_2 .

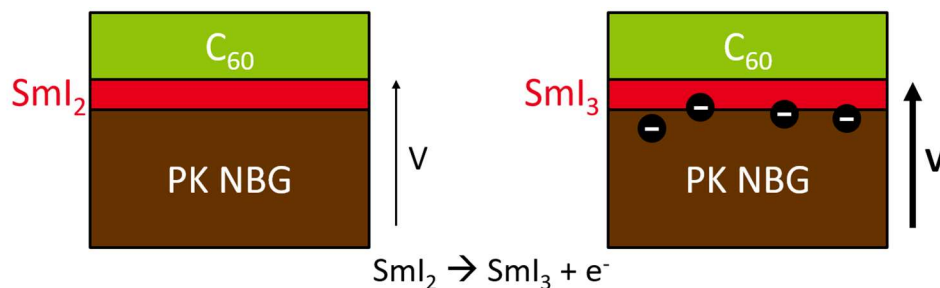


Figure 91 – Schéma hypothétique de l'influence du SmI_2 en tant que traitement de surface de la PK NBG.

L'analyse cristallographique par DRX montre la même phase cristalline pour tous les échantillons, Figure 92 (a). L'intensité des pics est similaire mais un léger décalage est observé vers les plus petits angles après traitement de surface, Figure 92 (b). Ce décalage est le même pour les pics principaux de la PK et semble décroître progressivement lorsque la concentration de SmI_2 augmente (à l'exception du point à 0 mg/mL), Figure 92 (c). Similairement, la FWHM diminue avec la concentration, Figure 92 (d). Pour le point à 0 mg/mL de SmI_2 , le décalage de position observé n'est pas expliqué mais sa valeur questionne la pertinence des variations. Néanmoins, les variations maximales de position de $0,02^\circ 2\theta$ ($0,04^\circ 2\theta$) et de FWHM de $0,005^\circ 2\theta$ ($0,006^\circ 2\theta$) pour le pic (011)/(001) ((022)/(002)) sont similaires aux valeurs des précédentes analyses DRX, Figure 83 ; étude dans laquelle elles semblaient correctement corrélées aux autres données matériaux. L'ajout progressif de SmI_2 en surface augmenterait donc probablement la taille des cristallites et diminuerait les micro-contraintes de la PK.

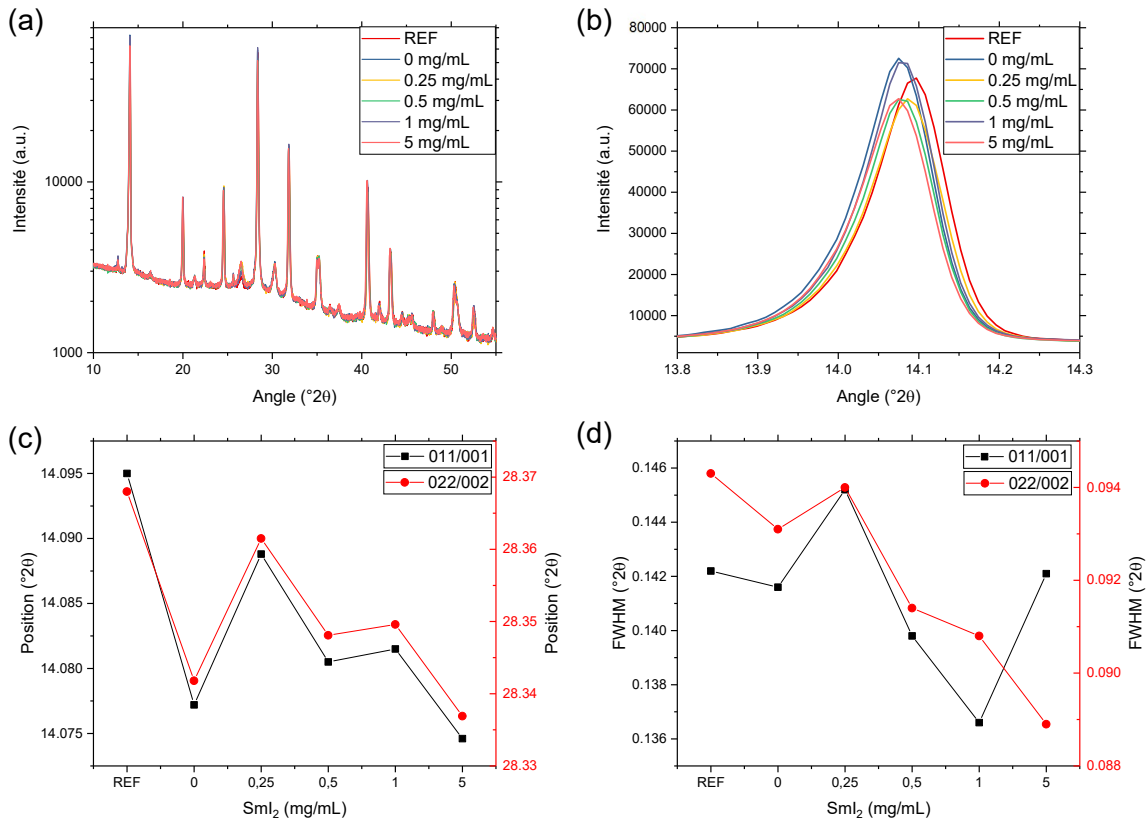


Figure 92 – (a) Diffractogrammes en échelle logarithmique et (b) zoom sur le pic de Bragg (011)/(001) pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans Sml₂. (c) Position et (d) FWHM des pics de diffraction (011)/(001) et (022)/(002) après leur modélisation.

L'absorbance et l'énergie de bande interdite sont similaires pour tous les échantillons, Figure 93.

La morphologie de surface change fortement lorsque du Sml₂ est déposé en surface, Figure 94. Des points blancs (attribués au Sm) apparaissent sur les grains. De plus, les formes géométriques créées par l'exposition des échantillons à l'air, disparaissent lorsque le Sml₂ augmente. Le Sml₂ joue donc un rôle protecteur face à l'oxydation de la surface.

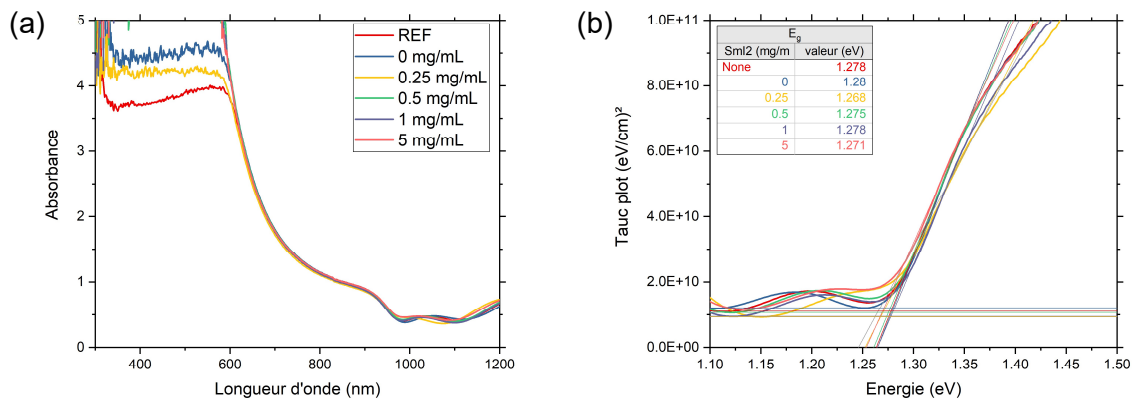


Figure 93 – (a) Spectres d'absorbance et (b) tracé de Tauc avec modélisations linéaires pour obtenir E_g, pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface Sml₂.

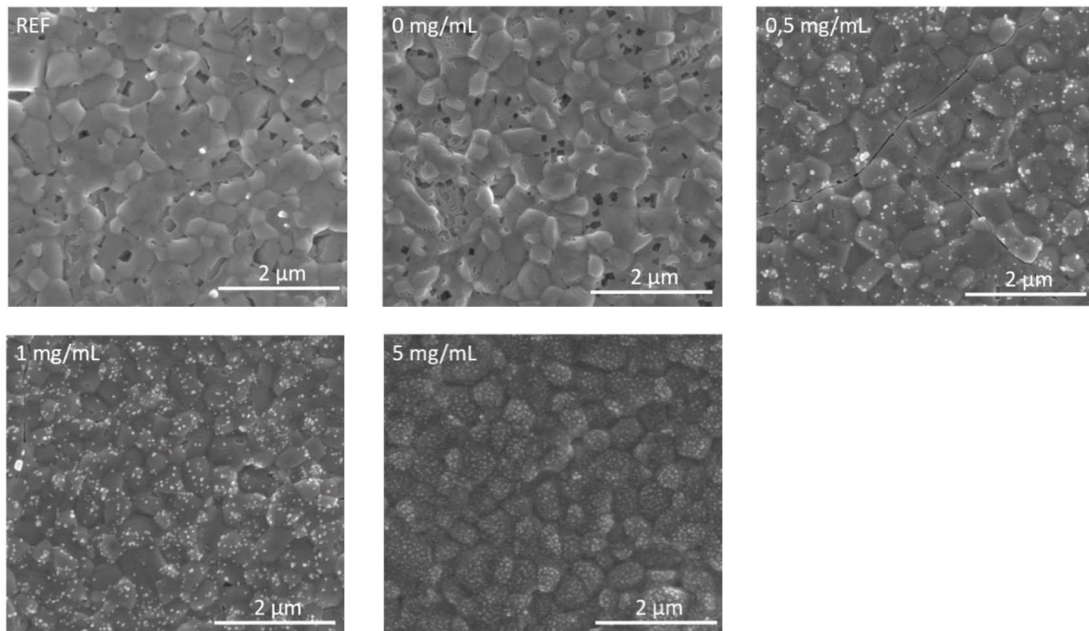


Figure 94 – Images MEB des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface Sml_2 . Les trous à forme géométrique sont liés à l'exposition des échantillons à l'air avant les mesures.

En cellule PV, il y a une diminution de la V_{oc} de 720 mV à 420 mV et du FF de 57 % à 44 % lorsque la surface de la PK est traitée au Sml_2 avec une concentration de 5 mg/mL, Figure 95. Le J_{sc} , quant à lui, augmente légèrement pour des concentrations de Sml_2 entre 0,25 et 1 mg/mL. A noter que les valeurs de J_{sc} sont particulièrement basses pour les cellules de référence ($< 25 \text{ mA/cm}^2$). Une possible explication est la contamination à l'air des cellules lors de leur fabrication, Figure annexe 48. Le Sml_2 semble protéger la surface de l'exposition à l'oxygène comme montré Figure 94. Ainsi, la hausse du J_{sc} avec Sml_2 est plutôt attribuée à cette protection de surface. Au final, aucune condition avec la passivation Sml_2 n'est meilleure que la référence car l'ajout de Sml_2 dégrade la V_{oc} même à faible concentration.

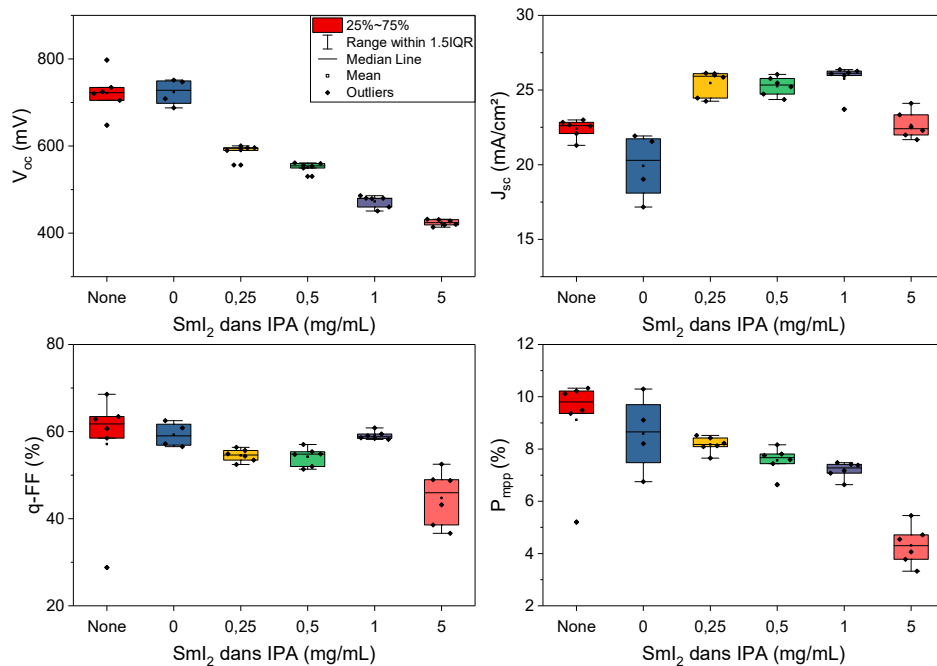


Figure 95 – Paramètres PV des cellules simple jonction NBG avec ou sans traitement de surface Sml_2 à différentes concentrations. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

Néanmoins, les solutions de SmI_2 utilisées avaient une couleur violacée, caractéristique du composé Sm^{3+} . Ainsi, une seconde expérience a été réalisée en faisant varier à la fois la concentration de SmI_2 dans l'IPA mais aussi la méthode de dépôt utilisée. Le SmI_2 est introduit avant ou après recuit de la PK comme traitement de surface, ou directement dans la solution de PK en tant qu'additif. Les solutions de SmI_2 n'avaient pas l'aspect violet précédemment observé ce qui laisse supposer que les ions Sm^{3+} étaient absents.

Les cellules perdent en V_{oc} lorsque du SmI_2 est utilisé, peu importe le procédé mais cette perte est réduite lorsque le SmI_2 est ajouté directement dans le volume de la PK (bulk), Figure 96. De plus, une perte est observée sur le J_{sc} avec SmI_2 contrairement à l'étude précédente, Figure 95. Etrangement, les cellules avec SmI_2 par traitement de surface avant recuit répondent mieux que celles après recuit. L'IPA doit jouer le rôle d'antisolvant à la place de l'acétate d'éthyle tout en diffusant le SmI_2 dans toute l'épaisseur de la PK.

Au final, l'ajout du SmI_2 en surface est critique pour les performances des cellules bien qu'il présente un intérêt pour protéger la surface de la PK de l'oxygène.

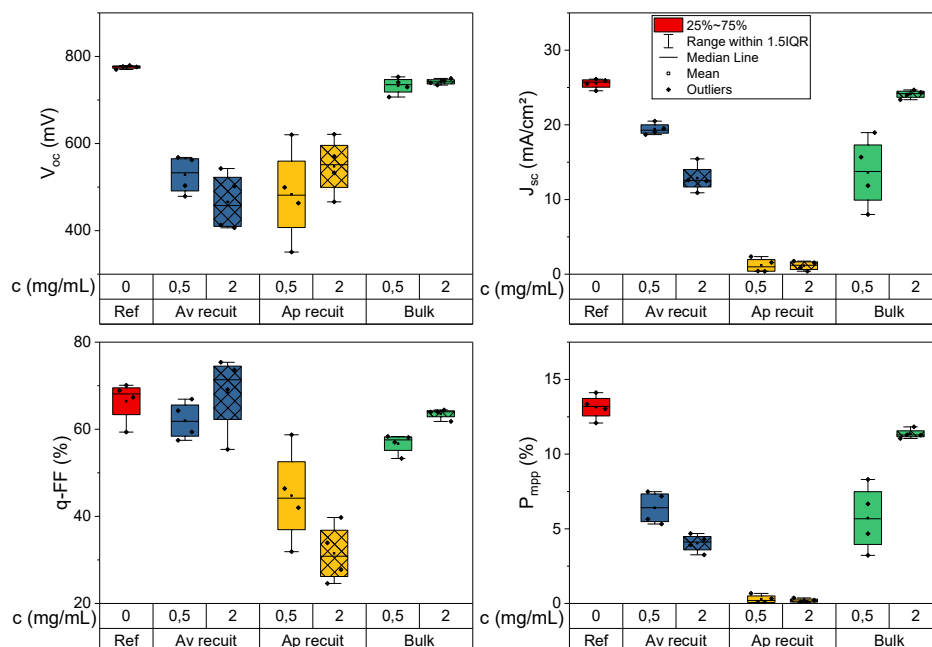


Figure 96 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec un traitement de surface au SmI_2 à 0, 0,5 ou 2 mg/mL injecté dans la solution de PK, sur la surface avant recuit de la PK ou sur la surface après recuit de la PK.

III.4.3. Influence de EDAI_2

Parmi les nombreuses molécules testées comme passivation de surface de la PK, voir I.3.4.3, les molécules avec des groupements diammonium s'avèrent efficaces. Ainsi les iodures de 1,4-butane diammonium (BDAI_2), de 1,3-propane diammonium (PDAI_2) ou éthane diammonium (EDAI_2) sont souvent utilisées pour passer l'interface PK/ETL [138], [157], [244]. Par la suite, l'influence de l' EDAI_2 est regardée comme traitement de surface sur la PK en faisant varier sa concentration. Similairement à la partie précédente, il y a une condition avec un traitement de surface aux solvants seuls (à 0 mg/mL d' EDAI_2).

Après une comparaison entre différents articles Tableau annexe 8, l' EDAI_2 est dilué dans un mélange d'IPA anhydre et de toluène avec un ratio 1:1, puis la solution est agitée à 70 °C pour

une nuit, ensuite la solution est déposée à la tournette en éjection dynamique, l'échantillon tourne à 4000 rpm pendant 20 s avec une accélération de 1333 rpm/s et enfin il est recuit à 100 °C pendant 5 min. La PK utilisée dans cette étude est dopée avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et RbI, voir III.3.

Les mesures DRX ne montrent pas de changement de la phase cristallographique de la PK, Figure 97 (a). Une très légère augmentation de l'intensité est observée Figure 97 (b). La position des pics principaux (0XX)/(00X) est minimum pour le traitement de surface à 0,25 mg/mL EDA_{12} , Figure 97 (c). Cette diminution peut être liée à une réduction des micro-contraintes en surface de la PK suite à la passivation des lacunes d'iodes par l' EDA_{12} mais ces variations restent faibles. Enfin, la FWHM ne varie pas significativement pour en extraire une tendance particulière, Figure 97 (d).

L'absorbance des échantillons est identique et E_g n'est pas influencé par le traitement de surface, Figure annexe 50.

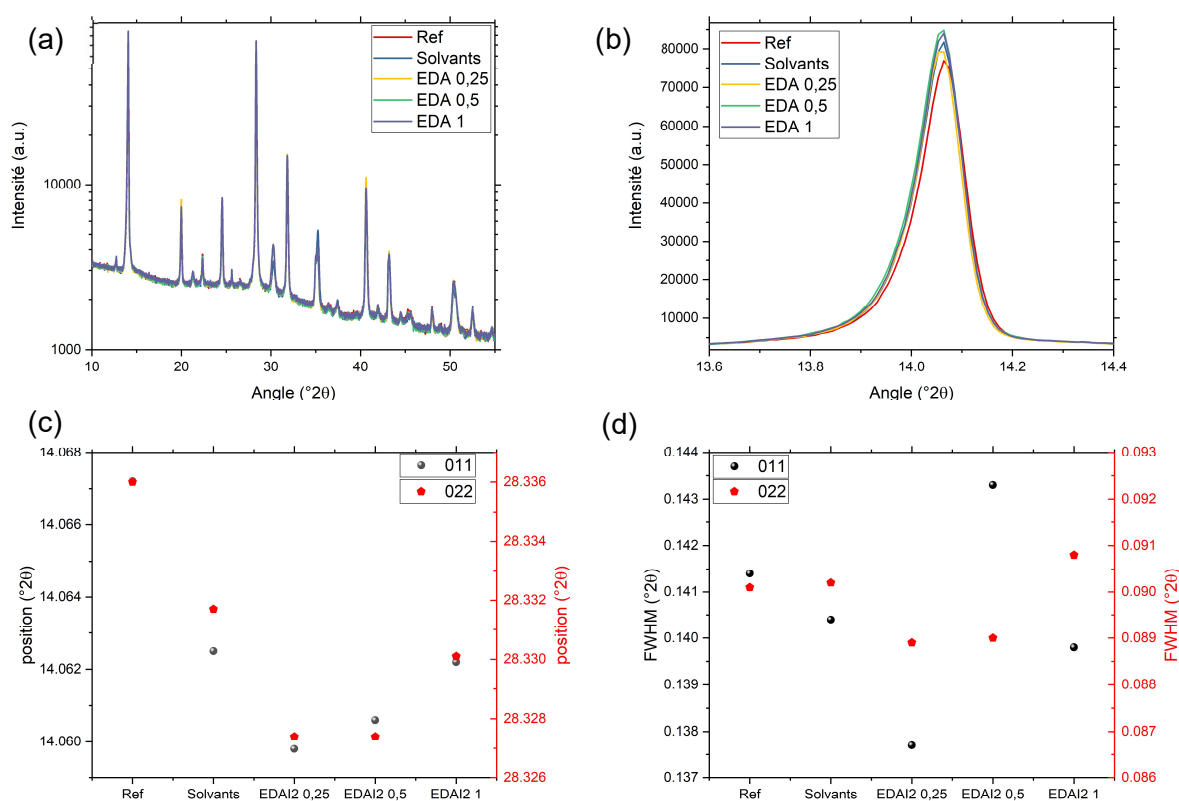


Figure 97 – (a) Diffractogramme et (b) zoom sur le pic de Bragg (011)/(001) pour des échantillons V/IITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface à l' EDA_{12} . (c) Position et (d) FWHM des pics (011)/(001) et (022)/(002) après leur modélisation.

La photoluminescence des échantillons augmente avec le traitement EDA_{12} et se trouve maximum pour la condition 0,5 mg/mL EDA_{12} , Figure 98. L'augmentation du signal traduit moins de recombinaisons non radiatives dans les échantillons traités avec EDA_{12} . Les petites taches sombres ou claires sont dues à l'ajout du RbI dans la PK ce qui change la cristallisation à l'interface HTL/PK, voir III.3.3. A noter que les échantillons n'ont pas un signal PL homogène et présentent de nombreux défauts.

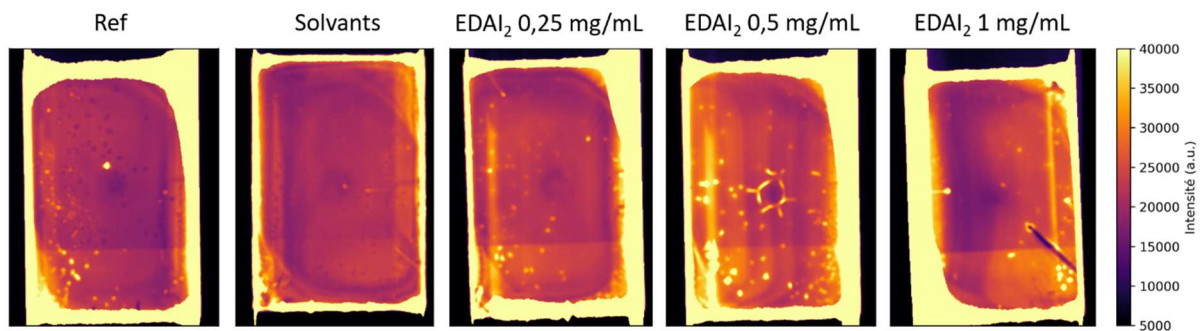


Figure 98 – Images de photoluminescence des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface à l'EDAI₂. La forte saturation sur les bords des échantillons est due à une PK morphologiquement différente et à des réflexions lumineuses.

La morphologie de surface des échantillons ne varie pas avec le traitement de surface Figure 99. Néanmoins, bien que tous les échantillons aient été exposés à l'air avant analyse MEB, seul l'échantillon avec un traitement de surface aux solvants présente une forte dégradation de surface (présence de trous à forme géométrique). Il est donc possible que des éléments de surface protégeant la PK de l'oxydation aient été rincés par les solvants, laissant la surface plus exposée à l'air. Dans les cas avec EDAI₂, ces dégradations ne sont pas observées bien que les solvants aient été utilisés. Ceci montre que l'EDAI₂ joue un rôle antioxydant en surface.

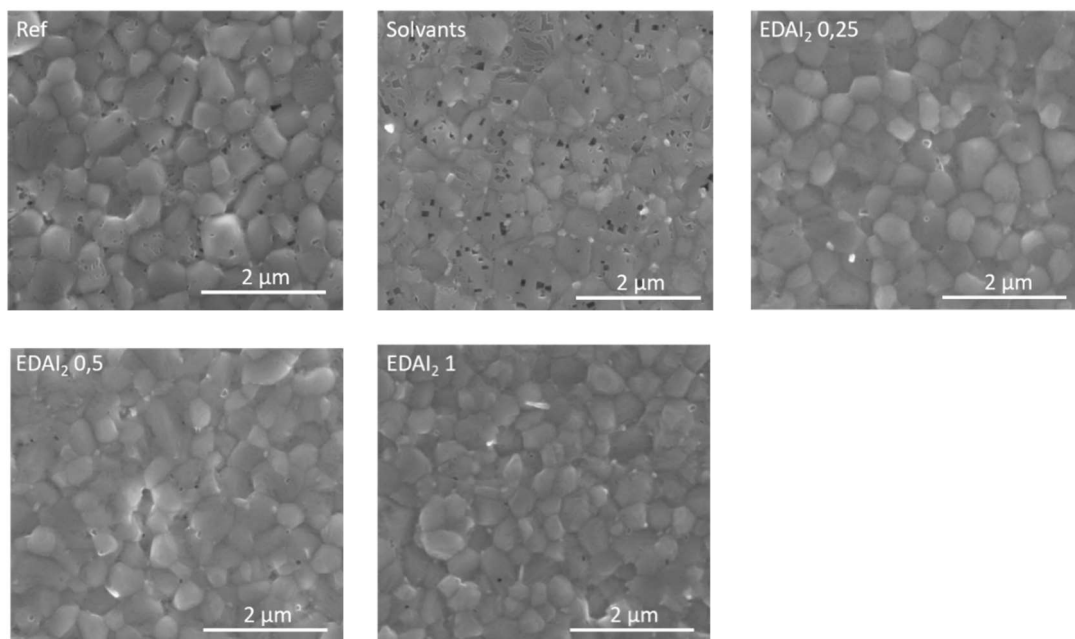


Figure 99 – Images MEB de surface des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface à l'EDAI₂. Les trous à forme géométrique sont dûs à l'exposition de la surface à l'air.

Les cellules avec traitement de surface EDAI₂ montrent de meilleures performances, Figure 100. Le J_{sc} et le FF augmentent de 26,3 mA/cm² et 73 % sans traitement à 26,9 mA/cm² et 77 % avec traitement à 0,5 mg/mL d'EDAI₂. Ainsi, les cellules avec 0,5 mg/mL d'EDAI₂ ont des rendements de 16,7 % en moyenne. Les V_{oc} sont entre 800 mV et 820 mV et n'affichent pas de tendance en fonction des conditions. Toutefois, cette caractéristique n'apparaît pas sur les courbes JV où la V_{oc} augmente avec la concentration de EDAI₂, Figure 101. L'origine de cette différence provient de la stabilité de la V_{oc} en valeur suivie. La V_{oc} des échantillons avec EDAI₂

se dégrade rapidement quand la valeur est suivie, Figure annexe 51 (a). Ainsi, initialement la V_{oc} des cellules avec $EDAI_2$ est 10 à 20 mV au-dessus de la référence mais une dizaine de secondes après suivi, elles sont équivalentes. Sur la Figure 100, les valeurs des paramètres sont obtenues après moyenne des 10 dernières secondes du suivi, et donc la dégradation a déjà eu lieu. Comme les valeurs de P_{mpp} et de J_{sc} sont stables et que le suivi de la V_{oc} ne l'est pas, les valeurs de q-FF sont surestimées d'après la formule (II.2.3). Si la V_{oc} suivie est calculée en moyennant sur les 10 premiers points, alors la tendance change et la V_{oc} augmente avec $EDAI_2$, Figure annexe 51 (b) et (c). L'augmentation du q-FF est toujours présente mais atténuée.

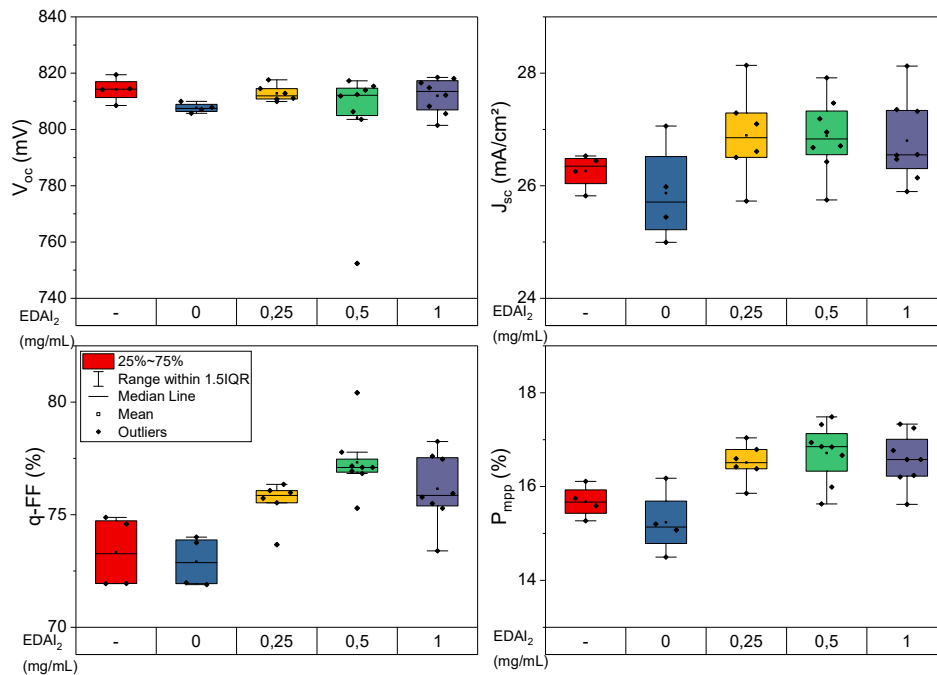


Figure 100 – Paramètres PV des cellules simple jonction avec ou sans traitement de surface $EDAI_2$. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies à une semaine après fabrication des cellules.

A noter que les cellules augmentent en rendement après une semaine de stockage, Figure annexe 52. Ce phénomène a déjà été observé pour les cellules précédentes, voir III.3.3.

Les courbes JV montrent que le traitement $EDAI_2$ réduit l'hystérésis, Figure 101. Ainsi, $EDAI_2$ limite aussi les mouvements ioniques responsables des phénomènes d'hystérésis dans les cellules solaires avec PK.

Comme la variation sur le courant est relativement faible ($< 1 \text{ mA/cm}^2$), des mesures d'EQE sont réalisées pour vérifier les valeurs du J_{sc} , Figure 102 (a). Les courbes avec traitement $EDAI_2$ sont légèrement au-dessus des autres conditions. Après calcul du courant intégré (voir II.2.1.2), le J_{sc} calculé par EQE est légèrement au-dessus du J_{sc} suivi, Figure 102 (b). Ces déviations peuvent provenir de l'évolution des cellules au cours du temps, des dégradations lors de la mesure, d'une différence dans la prise de contact, etc. La tendance est néanmoins similaire aux précédentes analyses et confirme donc une augmentation du J_{sc} lorsque l' $EDAI_2$ est utilisé.

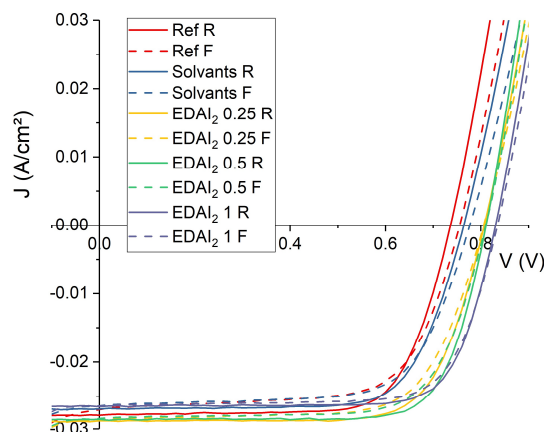


Figure 101 – Courbes JV aller (trait pointillé) – retour (trait plein) pour des cellules simple jonction avec ou sans traitement de surface EDAI₂.

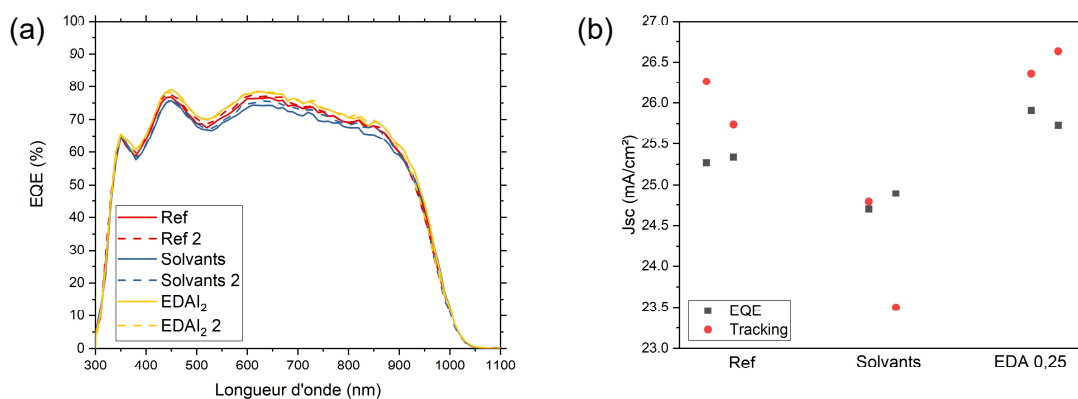


Figure 102 – (a) EQE et (b) valeurs de J_{sc} obtenues par intégration du spectre EQE ou par suivi du courant à tension nulle des cellules simple jonction avec ou sans traitement de surface EDAI₂.

Finalement, l'EDA₂ permet de passiver la surface des défauts recombinant non radiativement, de limiter l'oxydation et de réduire les mouvements ioniques. Cela a pour conséquence d'augmenter tous les paramètres photovoltaïques des cellules. Aussi, il serait intéressant de poursuivre l'étude en regardant la stabilité des dispositifs au vu du comportement de la V_{oc} suivi. Finalement, le point de condition optimal est à 0,5 mg/mL d'EDA₂.

III.4.4. Conclusions de l'étude des passivations de surface de la pérovskite

Après trois études sur les passivations de surface avec Al_xO_y, Sml₂ et EDA₂, seuls les traitements avec EDA₂ ont montré une amélioration significative des performances des cellules. Suite aux quelques caractérisations des couches de passivation, il a été possible d'identifier certaines propriétés sur lesquelles la passivation agit. Néanmoins, la compréhension globale des mécanismes responsables de l'amélioration des performances reste en suspens et de plus amples caractérisations seraient nécessaires. Notamment, l'utilisation de spectroscopie par photoélectron inversé (IPES) permettrait de connaître les niveaux énergétiques de la bande de conduction, des mesures de photoluminescence absolue donneraient une information sur les pertes en V_{oc} , et l'XPS donnerait des informations sur la chimie en surface et si l'oxydation de Sn²⁺ est réellement moins importante avec EDA₂.

III.5. Conclusions et perspectives

Les cellules simple jonction petit gap à base de Pb/Sn ont été développées dans ce chapitre. Premièrement, un système fonctionnel a été défini à base d'une PK $\text{FA}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{I}_3$ épaisse de 1 μm et dopée avec du SnF_2 et du Sn^0 . Suite à cela, le système a été optimisé dans sa globalité en regardant pas à pas, l'interface HTL/PK, le volume de la PK puis l'interface PK/ETL. Ainsi, lorsqu'une cellule combine : le PEDOT:PSS comme HTL, les additifs $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ et Rbl, et le traitement de surface à l' EDAI_2 , les V_{oc} , J_{sc} , q-FF et P_{mpp} moyens sont de 804 mV, 26,9 mA/cm^2 , 77 % et 16,7 %.

Les performances issues de la littérature montrent une nette différence avec les performances du système obtenu, voir I.3.1. La cellule est comparée à une cellule idéale avec une V_{oc} de 900 mV, un J_{sc} de 33 mA/cm^2 , un FF de 83 % et donc un PCE de 24,7 %. A noter que ces valeurs de V_{oc} , J_{sc} et FF ont déjà été obtenues dans la littérature mais pas simultanément, voir Tableau annexe 2. Les rapports du paramètre de la cellule idéale sur le paramètre de la cellule actuelle donnent les facteurs de gain de 1,12, 1,23 et 1,08 pour une augmentation de la V_{oc} , du J_{sc} ou du FF. Ainsi, le paramètre le plus critique du système est le J_{sc} car le rendement pourrait être multiplié par 1,23 si les cellules avaient un J_{sc} de 33 mA/cm^2 . De plus, le J_{sc} fait partie des paramètres critiques dans une architecture tandem 2T car le courant est limité par la cellule à la plus faible valeur. Il est donc probable qu'une fois intégrée en architecture tandem, la cellule NBG soit limitante pour le courant global.

Le paramètre J_{sc} est le plus critique et il est sensible au degré d'oxydation de la PK, voir I.3.3. Son optimisation repose sur (i) l'amélioration de l'IQE via la qualité de la PK et (ii) les jeux optiques dans la cellule.

Lors du développement précédent les études se sont portées sur l'optimisation de l'architecture du dispositif mais peu sur l'optimisation du procédé. Les échantillons avec Rbl présentent des inhomogénéités importantes dépendantes du procédé d'incorporation de l'additif. Aussi, l'analyse des étapes du procédé et son optimisation profiteraient grandement aux performances des cellules PK Pb/Sn. L'amélioration de la qualité peut se faire par une diminution de l'oxydation de la PK à chaque étape de fabrication, une optimisation des solvants et de la dissolution des précurseurs, un contrôle fin de la cristallisation lors de la tournette et du recuit thermique, etc.

Les jeux optiques peuvent être optimisés grâce à des simulations optiques, voir partie IV.1.2. Les résultats identifient l'ITO comme une couche critique dans l'absorption parasite de l'empilement et son remplacement par une couche moins absorbante améliorerait nettement le J_{sc} de la cellule. Il est aussi envisageable d'explorer des texturations de surface ou des couches antireflets pour minimiser les réflexions parasites, voir I.3.4.4. Une augmentation de l'épaisseur de la PK n'est pas envisagée car sa qualité ne permettrait pas d'obtenir de meilleur rendement, voir III.1.1.1.

Pour la suite du développement de cette technologie, il faudrait envisager des améliorations du procédé durant lequel l'exposition de la pérovskite à l'oxygène est au plus bas. Pour s'aider, il serait pertinent de développer un capteur oxygène au plus proche des échantillons pour quantifier leur exposition et analyser ainsi les étapes les plus critiques. Si le courant des cellules en fonction de leur oxydation suit une loi physique identifiable facilement, il serait aussi envisageable d'utiliser les cellules PK Pb/Sn comme capteurs oxygène.

Chapitre IV. Cellules solaires tandem toutes pérovskites

Résumé de chapitre :

Le Chapitre IV montre les étapes de réalisation d'une cellule solaire tandem toute pérovskite PK/PK. Tout d'abord, des simulations sont utilisées pour modéliser optiquement la cellule tandem et prédire un J_{sc} de 12,2 mA/cm² limité par la cellule NBG, partie IV.1. L'identification des pertes optiques montre que la réflexion totale et l'absorption parasite de la couche d'ITO sont les principaux facteurs de cette valeur de J_{sc} plus faible que les cellules de la littérature autour de 15 mA/cm². Trois optimisations sont suggérées pour améliorer le système et prouvent leur efficacité : (i) l'utilisation d'une PK WBG moins épaisse de 200 nm, (ii) l'augmentation de l'énergie de bande interdite de la PK WBG à 1,85 eV et (iii) le changement de l'ITO par de l'IOH. Ces trois améliorations permettent individuellement d'obtenir des J_{sc} supérieures à 14 mA/cm².

Par la suite, la partie IV.2 est dédiée à l'étude de la PK WBG. Les études se focalisent sur l'augmentation de l'énergie de bande interdite et la réduction du déficit en V_{oc} . Le meilleur compromis est obtenu pour une PK WBG $FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(I_{0,72}Br_{0,27})_3$ avec un gap énergétique de 1,73 eV et une V_{oc} supérieure à 1150 mV, partie IV.2.1. Puis, l'ajout d'une couche de Al_xO_y à l'interface PK/ C_{60} permet un gain supplémentaire de V_{oc} de 60 mV, partie IV.2.2.

Les deux sous-cellules de la cellule tandem sont ensuite intégrées et connectées entre elles avec une jonction de recombinaison (RJ) développée dans la partie IV.3. L'ITO est choisi comme couche recombinante dans la RJ dans la partie IV.3.1 et son épaisseur est optimisée dans la partie IV.3.2. Suite à cela, une analyse des pertes dans la cellule tandem est réalisée partie IV.3.3 et conclut qu'une couche de C_{60} épaisse de 20 nm couplée avec une couche de SnO_x déposée par ALD permet d'avoir des cellules fonctionnelles. Certains paramètres du procédé sont aussi identifiés comme dégradant les performances de la cellule. Par exemple, un temps prolongé dans la chambre de PVD ou une forte puissance de la cible d'ITO impactent la V_{oc} de la sous-cellule WBG.

Enfin, la dernière partie IV.4 optimise la cellule tandem. Ces optimisations sont reprises des études simples jonction ou de la modélisation optique. Les résultats montrent qu'avec un FTO à la place d'un ITO comme électrode transparente, les cellules gagnent jusqu'à 1 mA/cm² de J_{sc} mais perdent 30 à 90 mV de V_{oc} , partie IV.4.1. L'étude des HTLs de la PK NBG et des additifs dans le volume de PK NBG en cellule tandem confirment les résultats obtenus en simple jonction, c'est-à-dire que le PEDOT:PSS et les additifs $Pb(SCN)_2$ et RbI permettent d'obtenir les meilleures cellules jusqu'à 15,7 % de rendement, IV.4.2 et IV.4.3. Enfin, l'interface PK/ C_{60} est passivée avec du MgF_x pour la PK WBG et de l' $EDAI_2$ pour la PK NBG, IV.4.4. Les deux passivations augmentent la V_{oc} et le FF de la cellule permettant d'obtenir des cellules avec des rendements supérieurs à 17 %.

Après l'étude approfondie de la sous-cellule NBG Chapitre III, les cellules solaires tandem toutes pérovskites sont étudiées. Parmi les architectures disponibles, seuls les cellules tandem PK/PK monolithiques p-i-n superstrates sont regardées, voir I.2. Elles sont composées d'un empilement de plus de dix couches, ce qui rend le système complexe à optimiser. De plus, la réalisation de ces cellules est longue et soumise aux aléas expérimentaux. Et pourtant, il est nécessaire d'ajuster correctement les jeux optiques des cellules pour absorber et convertir le maximum de lumière incidente. Cette optimisation serait fastidieuse à faire

expérimentalement, c'est pourquoi la première partie de ce chapitre utilise les simulations optiques des cellules tandem pour identifier l'énergie de bande interdite idéale de l'absorbeur PK WBG ainsi que les épaisseurs des couches PK WBG et NBG optimales.

Puis de la même manière que le Chapitre III avec les cellules simple jonction NBG, la PK WBG en architecture simple jonction est étudiée et optimisée. Les deux sous-cellules composant la cellule tandem PK/PK seront fonctionnelles et il sera possible d'étudier les couches de la jonction de recombinaison (RJ), soit la connexion entre les deux sous-cellules en série. Les premières cellules PK/PK du laboratoire seront ainsi montrées avec un focus sur le choix et l'optimisation des couches composant la RJ.

Enfin, une dernière partie montrera les optimisations réalisées sur les cellules PK/PK. Elles reprennent certains résultats obtenus pour les cellules simple jonction pour confirmer leur validité en architecture tandem.

IV.1. Simulations optiques de la cellule solaire tandem toutes pérovskites

Les simulations sont un puissant outil permettant de prédire et/ou de rétrécir le jeu de paramètres à tester expérimentalement. Le système d'une cellule tandem étant très complexe, seules les simulations optiques sont regardées. Les paramètres essentiels pour ces simulations sont les indices optiques et l'épaisseur de chacune des couches composant le système étudié. Ces propriétés sont propres à chaque matériau mais peuvent varier légèrement selon le procédé de fabrication de la couche. Ainsi, il est nécessaire de mesurer et d'extraire les indices optiques et l'épaisseur des couches spécifiques aux cellules du laboratoire pour mieux reproduire le système expérimental.

Dans un premier temps, la méthodologie employée est détaillée pour trouver les paramètres optiques des matériaux et comment simuler les empilements.

Puis les systèmes simple jonction NBG et WBG sont regardés individuellement pour finalement simuler la cellule tandem PK/PK. Enfin, le système est optimisé pour anticiper les épaisseurs des PK et l'énergie de bande interdite de la PK WBG optimum.

IV.1.1. Méthodes

La méthodologie employée consiste à extraire les paramètres optiques de chaque couche de la cellule tandem puis de simuler les empilements.

Les mesures ellipsométriques permettent d'obtenir les indices optiques des matériaux. Elles sont modélisées pour extraire les paramètres n , k et l'épaisseur de la couche supérieure de l'empilement. Puis, la comparaison entre la simulation optique de l'empilement et les données mesurées au spectrophotomètre, valide le modèle. Si les résultats sont cohérents alors une couche est rajoutée sur l'empilement et les étapes précédentes sont réitérées. C'est une approche couche par couche, Figure 103. Il y a toutefois une subtilité lors de l'ajout d'une couche, ses indices optiques peuvent légèrement varier selon le substrat car la croissance peut être modifiée. Les paramètres pertinents à extraire sont ceux des couches dans l'empilement des cellules. Cependant, modéliser directement une nouvelle couche sur un empilement complexe peut s'avérer ardu. C'est pourquoi, la modélisation est d'abord effectuée sur un substrat dont les propriétés sont bien connues. Ce premier modèle sert ensuite de base

pour la modélisation de la couche dans l'empilement voulu. L'ordre de modélisation des couches est montré sur la Figure 103.

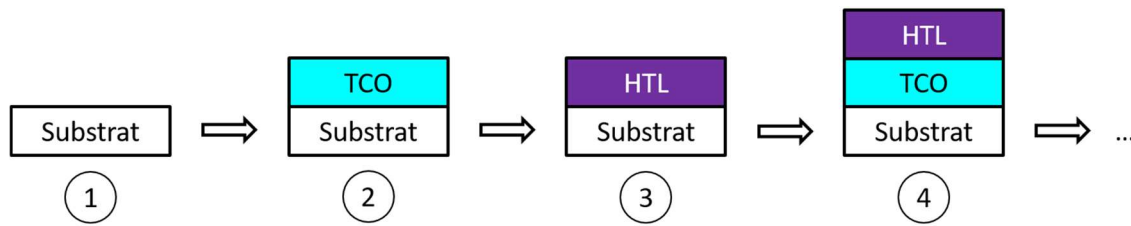


Figure 103 – Schéma explicatif des systèmes étudiés dans l'approche couche par couche.

IV.1.1.1. Mesures ellipsométriques

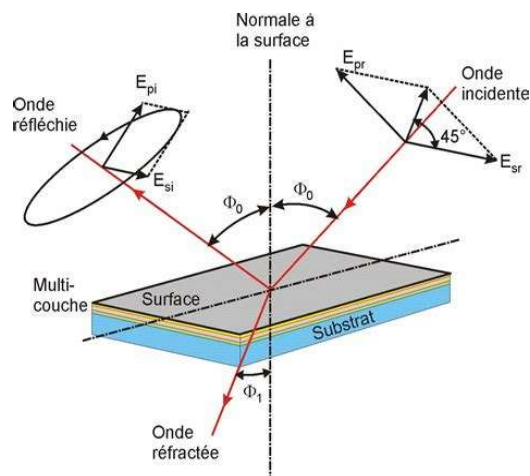


Figure 104 – Schéma explicatif d'une mesure ellipsométrique. Les paramètres E_x désignent les composantes des champs électriques incidents et réfléchis. Le schéma est issu du site femto-st.fr.

L'ellipsométrie est une technique non destructrice d'analyse de matériau à l'aide d'un faisceau lumineux polarisé monochromaté. Le signal récupéré est l'onde réfléchi en surface du matériau. Les déphasages de polarité de l'onde réfléchi dépendent du matériau sondé et donnent une information sur les paramètres optiques de la couche en fonction de l'énergie du faisceau incident, Figure 104 [340], [341]. Dans la plupart des cas pour des empilements multicouches, le signal de sortie se compose de plusieurs ondes réfléchis dont certaines proviennent des réflexions aux interfaces à l'intérieur de l'empilement. Dans le cas de matériaux transparents, ces signaux secondaires sont importants et peuvent gêner l'analyse du signal. C'est notamment le cas du verre, utilisé ici comme substrat de l'empilement. Pour limiter ces réflexions parasites en surface arrière du verre, il est possible d'ajouter une couche absorbante, de texturer la surface, etc. Néanmoins, aucune de ces solutions n'a été employée par la suite. Les mesures s'effectuent avec un ellipsomètre HORIBA JOBIN-YVON.

IV.1.1.2. Modélisations ellipsométriques

Une fois la mesure ellipsométrique réalisée, les données sont modélisées pour extraire les paramètres n , k et l'épaisseur des couches. Pour cela, l'empilement correspondant à l'échantillon mesuré expérimentalement est réalisé à l'aide du logiciel DeltaPsi, Figure 105. Ensuite, chaque couche se voit attribuée un modèle mathématique, appelé formule de dispersion pour simuler les mesures expérimentales et prédire les paramètres optiques et les

épaisseurs des couches. Les formules de dispersion et les empilements utilisés pour les modélisations sont détaillés dans le Tableau 6.

Epaisseur		Couches	
1	[F] 46.00	[F] PEDOT-PIN_classical_v2.dsp	x x
2	[F] 202.00	[F] ITO_test_classical.dsp	x x
3	[F] 1100000.00	[F] Corning_v3.dsp	x x
4		Void_Asp.ref	x

Figure 105 – Empilement réalisé sous DeltaPsi avec indications des épaisseurs de chaque couche et des matériaux associés.

Couche	Formule de dispersion	Modélisation sur			Couche de rugosité	Ref
		cSi	Verre	Cellule		
Verre	Amorphe		✓	✓		[342]
ITO	Drude + 2 Tauc-Lorentz		✓	✓		[343], [344], [345]
PEDOT:PSS	Drude + 2 Tauc-Lorentz		✓	✓		[250]
PK NBG	4 nouveau amorphe		✓	✓	✓	[346], [347], [348]
PK WBG	3 Tauc-Lorentz		✓	✓	✓	[349]
C60	4 oscillateurs	✓				[350]
BCP	3 oscillateurs	✓				[351]
SnO ₂	Nouveau amorphe	✓	✓			[347]

Tableau 6 – Détails des formules de dispersion et empilement utilisées pour la modélisation des mesures éllipsométriques.

Le processus d'extraction des indices de la couche supérieure de l'empilement consiste à (i) construire l'empilement avec des paramètres d'entrée de la littérature pour la formule de dispersion et des valeurs d'épaisseurs extraites des mesures expérimentales réalisées au MEB, (ii) simuler et ajuster les paramètres de l'empilement au plus proche des données expérimentales, (iii) vérifier si la physique des modèles est conservée pour la meilleure simulation (indices optiques supérieurs à 0 par exemple), (iv) modifier les paramètres d'entrée avec les résultats de la meilleure modélisation, (v) réitérer les précédentes étapes jusqu'à obtenir un jeu de paramètres physiques au plus proche du modèle expérimental. Dans certains cas, il est nécessaire d'ajouter des couches supplémentaires de rugosité de surface ou d'interface pour correctement modéliser les changements d'indice. L'approximation du milieu effectif (EMA) est souvent utilisée pour la rugosité de surface [352], [353], [354]. Elle consiste à la modéliser par une couche plane composée du matériau et de vide et de faire la moyenne pondérée de leurs indices. La proportion de vide étant un paramètre supplémentaire à la simulation.

La méthodologie, décrite dans la partie IV.1.1, est utilisée jusqu'à la modélisation de la PK. Ensuite, les incertitudes sont trop grandes et les couches trop fines pour obtenir un modèle physique convenable. Les paramètres optiques de la BCP, du C60 ou du SnO₂ sont donc modélisés sur cSi ou verre et non dans l'empilement. Les indices de l'Au et l'Ag sont récupérés de la bibliographie et ceux du 2PACz et de l'ITO_{rec} de précédentes simulations faites au laboratoire.

IV.1.1.3. Modèle de simulations optiques

Une fois les paramètres optiques et l'épaisseur de chaque couche déterminée via la modélisation ellipsométrique il est possible de simuler optiquement un empilement. Pour cela, le logiciel de simulation optique CROWM (Combined Ray Optics / Wave optics Model) est utilisé. Les paramètres d'entrées principaux d'une simulation CROWM se composent de (i) les couches à simuler avec leur épaisseur et leurs paramètres optiques et (ii) le spectre de lumière incident. Lors de l'ajout d'une couche dans l'empilement, CROWM demande de définir si la couche est cohérente ou incohérente, [355]. Les couches cohérentes ont une épaisseur proche des longueurs d'onde incidentes. Elles utilisent la méthode des matrices de transfert pour résoudre le trajet lumineux dans la couche, cela permet de prendre en compte les phénomènes d'interférences en conservant les informations sur la polarisation des champs. A contrario, les couches incohérentes sont supposées suffisamment épaisses pour ne pas être sensibles à la longueur d'onde lumineuse et aux effets d'interférences. L'optique géométrique classique est utilisée pour résoudre les trajets lumineux au sein de ces couches. Les simulations avec deux méthodes de résolution du trajet optique selon la couche traversée permettent de gagner du temps, notamment pour les systèmes utilisant des texturations de surface bidimensionnelle comme CROWM. Dans le cas étudié, il n'y a pas de texturation de surface et le modèle est en une dimension. Ainsi, la simulation optique est déterministe et un seul rayon par longueur d'onde suffit à la modélisation du système. Cependant, un paramètre dans CROWM limite le nombre de rayons générés aux interfaces pour accélérer le temps de simulation. Ainsi une incertitude dans le résultat est introduite par ce paramètre, mais elle peut être réduite en utilisant quelques milliers de rayons pour obtenir un résultat statistique.

Les simulations donnent la réflexion totale, la transmission totale et l'absorption de chacune des couches de l'empilement. Il est ainsi possible de calculer l'équivalent du courant dissipé ou photogénéré dans chacune d'entre elles, dénommé par la suite courant photogénéré, J_{ph} . Pour les couches de PK, J_{ph} représente le courant extrait si tous les photons absorbés par la PK étaient convertis en paires électron-trous et qu'il n'y avait pas de perte lors du transport des charges (i.e. rendement quantique interne égale à 1). Pour les autres couches, il équivaut au courant qui aurait pu être extrait s'il avait été photogénéré dans la PK, soit le courant perdu.

Pour valider les simulations, la réflexion, la transmission et l'absorption totale sont comparées aux mesures spectrophotométriques. Les paramètres d'entrée de la simulation (épaisseurs ou paramètres optiques) sont ajustés en fonction de la correspondance aux données expérimentales. Ces étapes sont répétées à chaque ajout de couche sur l'empilement, voir Figure 103.

IV.1.2. Cellule simple jonction avec un absorbeur pérovskite petit gap

La cellule simple jonction NBG est étudiée en premier. D'après la méthodologie décrite précédemment, la cellule est regardée couche par couche par ellipsométrie puis par simulation optique.

IV.1.2.1. Paramètres optiques par modélisation de mesures ellipsométriques

L'empilement de la cellule simple jonction NBG se compose de Verre/ITO/PEDOT:PSS/PK NBG/C₆₀/BCP/Ag.

Le verre est très peu absorbant et il est modélisé par une formule de dispersion amorphe, Tableau 6. Les paramètres optiques obtenus sont comparés à ceux fournis par le fabricant, Figure 106. La correspondance est forte mais l'indice réel, n , est légèrement plus faible dans le modèle simulé. Le paramètre k vaut 0 partout sauf à très faible longueur d'onde.

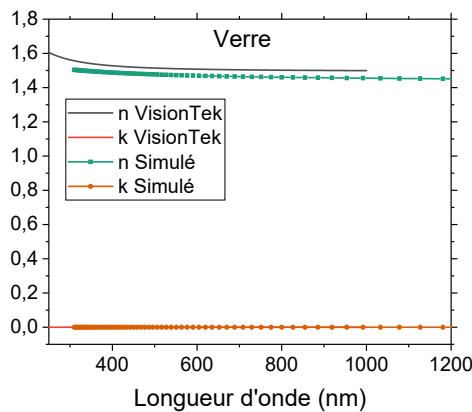


Figure 106 – Indices optiques du verre extraits des modélisations ellipsométriques et des données fabricant d'un échantillon de Verre.

L'ITO est modélisé par une monocouche avec une formule de dispersion « classique », soit une formule de Drude avec deux oscillateurs Tauc-Lorentz, Tableau 6. Dans la littérature et d'après le modèle du fabricant, il est possible d'utiliser une double couche ou une couche à gradient d'indice pour modéliser l'ITO. La justification pour utiliser de tels modèles vient de la nature de l'ITO qui est plus dense en surface et donc plus conducteur [344]. L'inconvénient d'utiliser des doubles couches est la difficulté à obtenir une modélisation physique du système car le nombre de paramètres variables est deux fois plus grand pour la même quantité de données, Figure annexe 53. Par conséquent et après quelques tests, le modèle mono couche est utilisé car il semble satisfaisant et cohérent avec les données expérimentales, voir IV.1.2.2. L'indice réel simulé est proche des données de la littérature et du fabricant mais l'indice imaginaire est plus grand dans le proche infrarouge, Figure 107. Les tendances sont similaires.

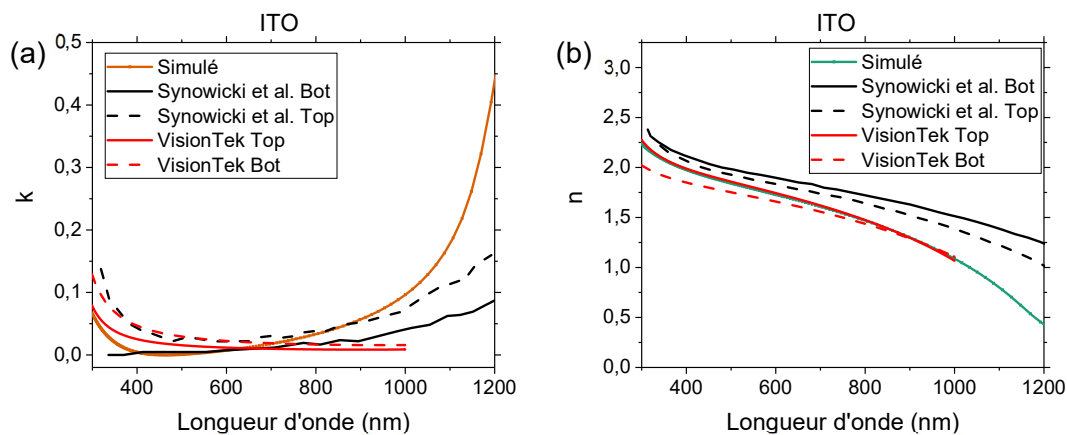


Figure 107 – (a) indices optiques imaginaire et (b) réel de l'ITO extraits des modélisations ellipsométriques, des données fabricants et de l'article de Synowicki et al. Mesures sur un échantillon V/ITO.

Le PEDOT:PSS est modélisé par une monocouche avec une formule de dispersion « classique », Tableau 6. Les paramètres simulés sont différents des indices trouvés par Gasiorowski et al. [250], Figure 108 (a). Le PEDOT:PSS n'est pas formulé de la même façon et son dopage peut varier ce qui pourrait expliquer les différences. Dans l'article de Xiao et al. [242], ils utilisent le même PEDOT:PSS qu'au laboratoire et les tendances observées sont similaires aux données simulées. La PK $FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$ est modélisée par une monocouche avec une rugosité de surface en utilisant l'approximation EMA avec une formule de dispersion comprenant 4 oscillateurs amorphes, Tableau 6. Les résultats sont comparés aux PK $FA_{0,6}MA_{0,4}Pb_{0,4}Sn_{0,6}I_3$ de Ghimire et al. [348] et $FA_{0,6}MA_{0,4}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I_3$ de Xiao et al. [242], Figure 108 (b). Les tendances et positions des oscillations sont similaires. Le paramètre k vers 900 nm est plus faible que le modèle de Xiao et al. Cela signifie que la PK réalisée au laboratoire absorbe moins efficacement les photons proches de son énergie de bande interdite. La raison pourrait être liée à la différence de composition entre les deux PK (FAMA vs FACs). Aussi le paramètre k n'est pas strictement égal à 0 après 1000 nm ce qui n'est pas physique car son énergie de bande interdite est égale à 1,27 eV ($\lambda_{Eg} = 980$ nm). Les conséquences sont montrées partie IV.1.2.2.

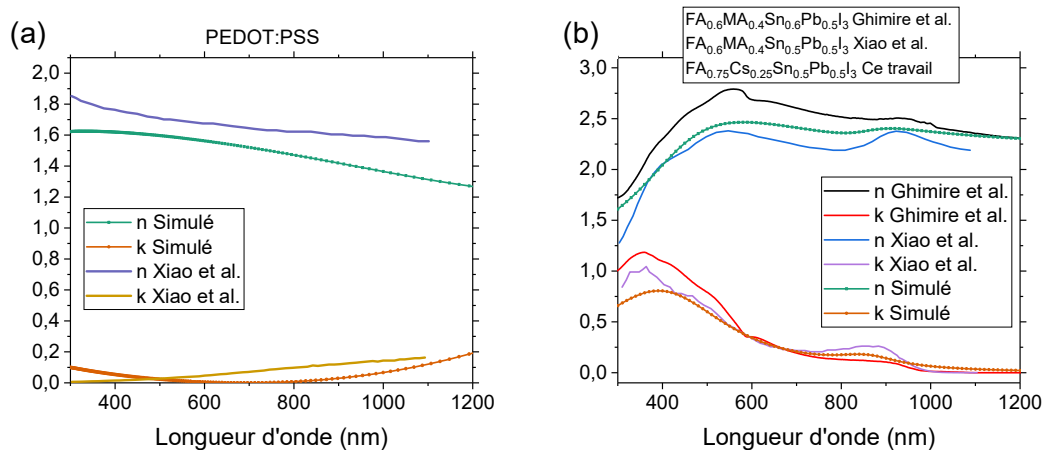


Figure 108 – Indices optiques (a) du PEDOT:PSS et (b) de la PK NBG extraits des modélisations ellipsométriques et des articles de Gasiorowski et al., Ghimire et al., Xiao et al. Mesures sur des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS avec PK NBG pour (b).

Le C_{60} et la BCP sont modélisés sur un substrat cSi par une monocouche avec trois ou quatre oscillateurs, Tableau 6. Les modèles sont comparés à la littérature et montrent une bonne corrélation, Figure 109.

Tous les indices optiques nécessaires à la simulation de l'empilement de cellules simple jonction ont été obtenus.

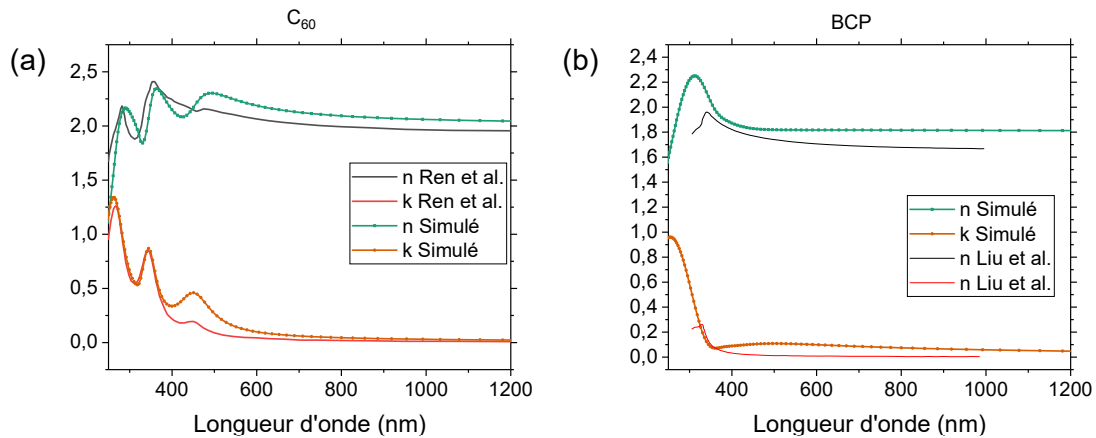


Figure 109 - Indices optiques (a) du C₆₀ et (b) de la BCP, extraits des modélisations ellipsométriques et des articles de Ren et al. [57], Liu et al. [58]. Mesures sur (a) cSi/C₆₀ et (b) cSi/BCP.

IV.1.2.2. Comparaisons simulations optiques et mesures au spectrophotomètre

Les simulations des différents empilements sont réalisées et comparées avec les mesures au spectrophotomètre. En pratique, les résultats des modélisations d'un empilement peuvent amener la modification du modèle ellipsométrique détaillé dans la partie précédente, comme l'explique la méthodologie décrite dans la partie IV.1.1.

La modélisation de l'empilement V/ITO est similaire aux mesures au spectrophotomètre, Figure 110 (a). La valeur optimale de l'épaisseur est égale à 210 nm, Figure annexe 54 (a), (c) et (e). La réflectivité (R) est très bien reproduite mais deux petits décalages apparaissent sur la transmission (T) et l'absorption (A) à faible longueur d'onde : un entre 380 nm et 500 nm où la couche transmet plus qu'elle ne devrait et un autre inférieure à 350 nm où l'absorption simulée est trop forte. Le deuxième point peut être lié à une trop forte absorption dans le verre lié au paramètre optique imaginaire k ou à son épaisseur. Pour λ supérieur à 1000 nm, A est légèrement supérieure aux données expérimentales. Pour la modélisation de l'empilement V/ITO/PEDOT:PSS, les écarts aux données du spectrophotomètre augmentent un peu, Figure 110 (b). L'optimum pour l'épaisseur de PEDOT:PSS est estimé à 35 nm, Figure annexe 54 (b), (d) et (f). Cet écart est principalement sur T et A. Le modèle a tendance à sous-estimer A entre 500 nm et 1000 nm. Il est très probable que le modèle du PEDOT:PSS compense une partie des précédents écarts.

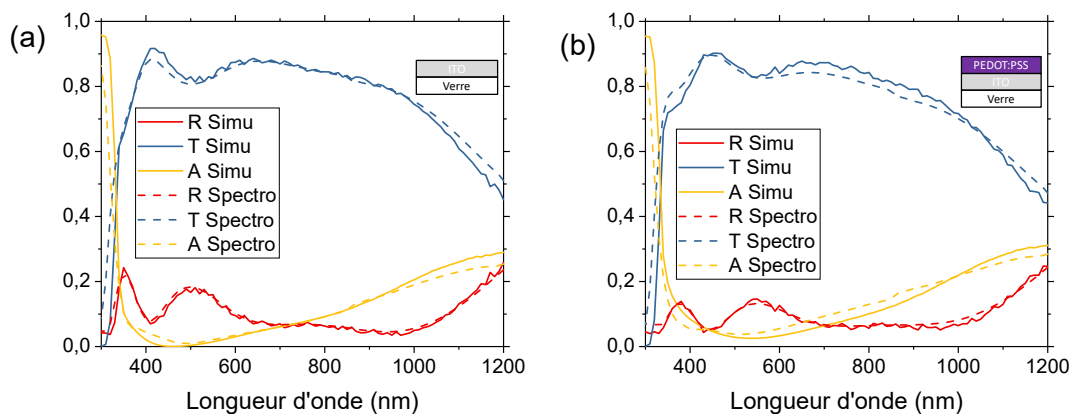


Figure 110 – Réflectivité (R), transmission (T) et absorption (A) totale issues des simulations optiques et des mesures au spectrophotomètre de l'empilement (a) V/ITO et (b) V/ITO/PEDOT:PSS.

Les prochaines simulations modélisent directement l'empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP car le C₆₀ et la BCP sont des couches très fines et les variations optiques qu'elles apportent sur l'empilement sont minimales, Figure annexe 55 (b), (d) et (f). La simulation d'une PK NBG de 950 nm d'épaisseur correspond aux mesures du spectrophotomètre, Figure annexe 55 (a), (c) et (e). La simulation donne des résultats très proches des expériences jusqu'à la longueur d'onde 950 nm, Figure 111. Au-delà, la simulation montre des oscillations non reproduites par l'expérience. Cette césure à 950 nm est proche de E_g de la PK NBG. Ainsi, la partie absorbante de la PK est correctement modélisée par les paramètres optiques et épaisseurs obtenues lors des précédentes simulations. Les petites erreurs relevées pour les simulations de l'empilement V/ITO/PEDOT:PSS ont été compensées par le modèle de la PK. Cependant, les oscillations sont trop fortes à grande longueur d'onde et il faudrait corriger cela pour correctement reproduire l'empilement.

Les différences relevées dans la partie transmission de la PK sont dues à des phénomènes d'interférences. Si la PK est considérée comme une couche incohérente⁸, c'est à dire qui ne prend pas en compte les phénomènes d'interférences, voir IV.1.1.3, alors les oscillations observées précédemment disparaissent, Figure annexe 56. Cela démontre que ces oscillations sont dues aux interférences dans la couche de PK. La tendance vis-à-vis des courbes expérimentales est cependant éloignée. La solution consisterait à trouver un modèle de couche cohérente qui permet de limiter l'amplitude des oscillations. Une méthode utilisée au laboratoire sur des systèmes alternatifs, est de réaliser une double simulation avec deux épaisseurs différentes de PK et de faire une moyenne pondérée. La justification physique de cette méthode vient de la variation importante de l'épaisseur de la PK. L'écart standard est d'environ 50 nm et les écarts maximums observés peuvent dépasser les 250 nm occasionnellement. Ainsi, considérer deux épaisseurs avec une proportion déterminée est physiquement cohérent. La moyenne des paramètres optiques des simulations avec une PK à 900 nm et 1000 nm montre un meilleur ajustement des courbes, Figure 111 (b).

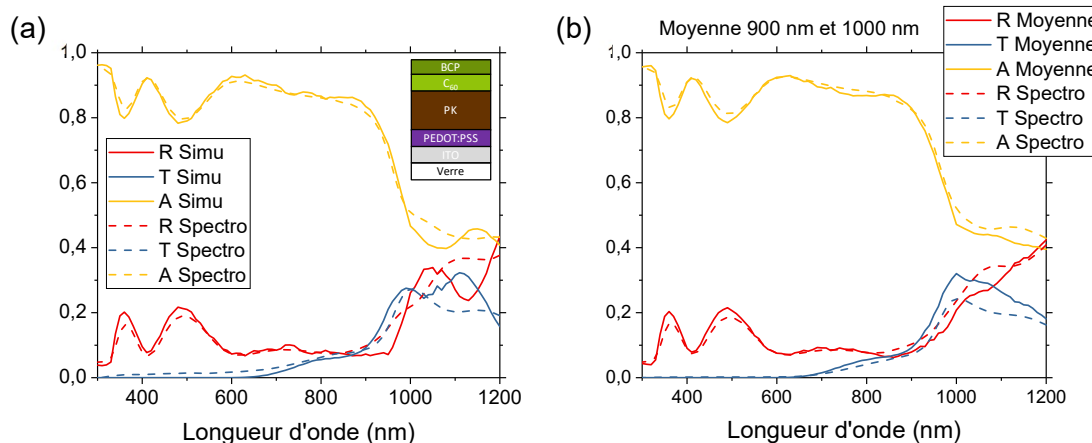


Figure 111 – (a) Réflectivité (R), transmission (T) et absorption (A) totale issues des simulations optiques et des mesures au spectrophotomètre de l'empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP pour une PK de 950 nm. (b) Moyenne des mêmes simulations avec une PK de 900 nm et de 1000 nm.

⁸ Cette hypothèse n'est pas physique car l'épaisseur de la PK est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente ; des phénomènes d'interférences sont donc forcément présents.

De manière annexe, les mesures au spectrophotomètre de deux échantillons différents montrent que les variations sur la transmission Figure 111 sont comprises dans la dispersion des données expérimentales Figure annexe 56.

Au final, le modèle gardé est celui de la PK NBG cohérente monocouche présenté Figure 111 (a) bien que la moyenne de deux simulations semble donner de bons résultats. La raison est que la solution de moyenne des simulations a été trouvée tardivement et n'a pas été complètement exploitée.

La simulation permet de montrer l'absorption de chacune des couches de l'empilement, Figure 112 (a). De cette manière, les contributions de chaque couche dans l'absorption totale sont identifiées. En dessous de 350 nm, l'absorption est dominée par le verre, l'absorption de la PK s'étend jusqu'à 1200 nm et l'absorption de l'ITO augmente de 0 % à 450 nm à 30 % à 1200 nm. L'ITO absorbe donc une grande partie du spectre incident sur la plage 700 nm à 1000 nm, là où la PK NBG absorbe le plus en architecture tandem. Le courant photogénéré de la PK NBG est égal à 29,6 mA/cm² mais les mesures EQE montrent que la PK ne récupère pas de courant au-delà de 1000 nm, voir Chapitre III. Si l'intégration du courant se fait entre 300 nm et 1000 nm, J_{ph} vaut 28,4 mA/cm², Figure 112 (b). Sachant qu'il y a forcément des pertes lors du transport, dû aux défauts dans le volume de la PK, aux interfaces et aux contacts, et que les paramètres optiques de la PK prennent en compte les additifs SnF₂ et Sn⁰ seulement, ces valeurs sont faibles par rapport aux données expérimentales JV qui donnaient des J_{sc} proches de 27-28 mA/cm², Chapitre III. Le modèle d'absorption de la PK n'étant pas physique au-delà de 1000 nm, le paramètre k est fixé à 0 au-delà de 1050 nm, Figure annexe 57. Les résultats des simulations suite à cette modification s'éloignent des valeurs expérimentales. La compensation par la PK des erreurs sur les couches sous-jacentes (ITO et PEDOT:PSS) sont probablement à l'origine de ces déviations.

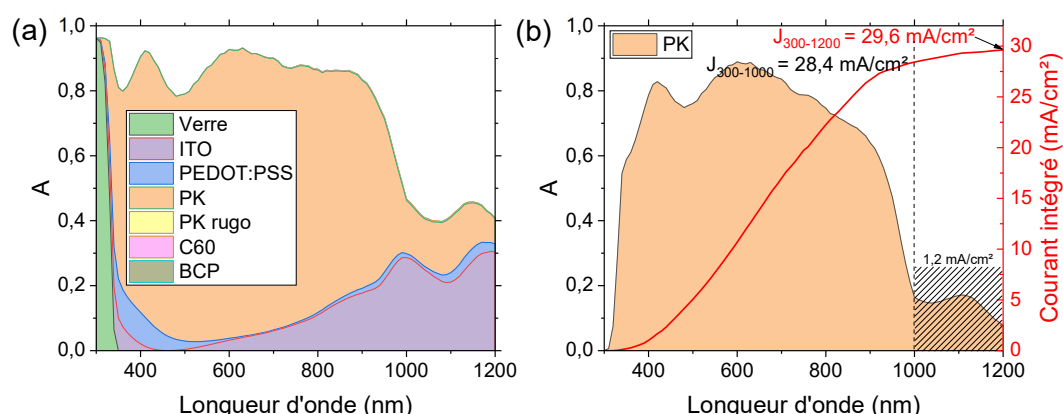


Figure 112 – (a) Diagramme d'aires empilées de l'absorption des couches de l'empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP et (b) absorption de la PK NBG avec intégration du courant photogénéré.

L'analyse des absorptions individuelles montre que les pertes principales proviennent de la réflexion, de l'absorption de l'ITO et de la transmission. Les courants perdus sont de 6,8 mA/cm², 5,3 mA/cm² et 3,8 mA/cm² pour la réflexion, l'ITO et la transmission respectivement. Pour améliorer le courant de la cellule simple jonction NBG, il faudrait minimiser les pertes par réflexion avec une couche anti-reflet, diminuer l'absorption de l'ITO en utilisant un autre TCO ou en changeant la recette de fabrication, et augmenter l'absorption de la PK NBG en modifiant sa nature et en augmentant son épaisseur. A noter que dans le cas étudié ici, il n'y a pas d'argent en face arrière et que cette couche joue le rôle de miroir.

L'Ag en bout d'empilement minimise grandement les pertes par transmission et augmente l'absorption de la PK NBG mais amplifie les phénomènes d'interférences à grande longueur d'onde, Figure annexe 58. Avec Ag, le J_{ph} de la PK vaut 32,1 mA/cm² et 29,5 mA/cm² en intégrant sur tout le spectre ou jusqu'à 1000 nm. Ces valeurs sont plus cohérentes que les précédentes vis-à-vis des données expérimentales qui possèdent cette couche d'argent.

IV.1.3. Cellule simple jonction avec un absorbeur pérovskite grand gap

Cette fois-ci, le système simple jonction WBG est regardé. Les paramètres optiques du 2PACz sont tirés d'une étude du laboratoire sur substrat cSi, Figure 113 (a). L'épaisseur de la couche est identifiée à 1,3 nm et aura donc un rôle très minime sur les jeux optiques de la cellule. La modélisation de la PK WBG est réalisée sur des données ellipsométriques à quatre angles de faisceau incident différents pour obtenir un modèle plus robuste, Figure annexe 59. Les paramètres optiques sont présentés sur la Figure 113 (b). Les données sont cohérentes avec celles de l'article de Manzoor et al. [349]. La bosse proche de l'énergie de bande interdite à 750 nm est bien reproduite et k est nul après E_g à 1,7 eV (730 nm).

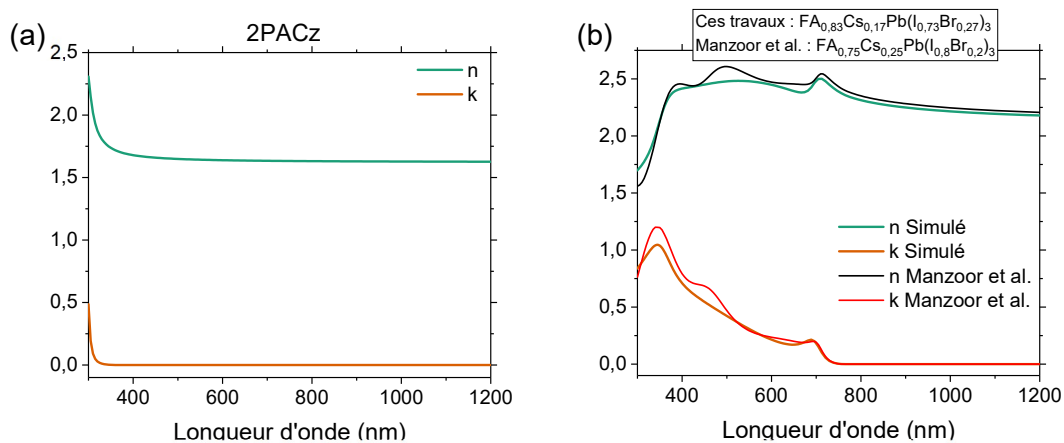


Figure 113 – Paramètres optiques (a) du 2PACz et (b) de la PK WBG issus des modélisations ellipsométriques et de l'article de Manzoor et al.

Les résultats de la simulation optique de l'empilement V/ITO/2PACz/PK WBG sont proches des données expérimentales jusqu'à 750 nm, soit environ λ_g^{WBG} , Figure 114. Les variations d'épaisseur du 2PACz n'ont pas d'impact sur les résultats, Figure annexe 60 (a). L'épaisseur de PK WBG optimale est de 380 nm, Figure annexe 60 (b), (c) et (d). La partie au-delà de $\lambda = 750$ nm correspond au domaine transparent de la PK WBG et des oscillations similaires sont observées entre simulation et expérience mais les amplitudes sont différentes. Après le saut d'absorption à 700 nm, une petite bosse est présente. Cette bosse est certainement due à la forme des paramètres optiques de la PK WBG, Figure 113 (b). Des modifications des indices optiques ont été testées pour supprimer ce phénomène mais aucune n'a montré de meilleurs résultats. En utilisant le même argument que dans la partie IV.1.2.2, il est possible d'atténuer l'amplitude des oscillations de la partie transparente en réalisant la moyenne des simulations avec des PK WBG épaisses de 360 nm et 420 nm, Figure 114 (b). Cette solution a été trouvée tardivement et elle n'est pas implémentée pour la suite des résultats. Ainsi, l'amplitude des oscillations sera plus forte dans les simulations que dans les résultats expérimentaux.

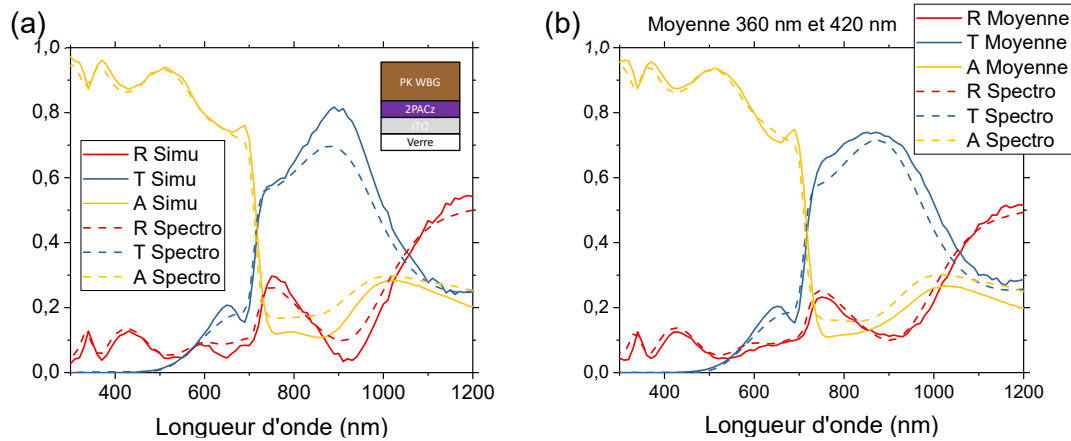


Figure 114 – (a) Spectres R, T et A issus des simulations optiques et de mesures au spectrophotomètre d'un empilement V/ITO/2PACz/PK WBG avec une épaisseur de PK de 380 nm. (b) Moyenne des simulations optiques du même empilement avec une PK de 360 nm et une autre de 420 nm.

L'absorption des couches de la cellule WBG montre des J_{ph} égaux à $17,5 \text{ mA/cm}^2$ pour la PK WBG, $7,9 \text{ mA/cm}^2$ pour la réflexion et $16,0 \text{ mA/cm}^2$ pour la transmission, Figure 115 (a). Si les couches $C_{60}/BCP/Ag$ sont rajoutées sur l'empilement, les valeurs augmentent à $18,9 \text{ mA/cm}^2$ pour la PK WBG et $20,5 \text{ mA/cm}^2$ pour la réflexion, et il n'y a plus de transmission, Figure 115 (b). La cellule PK WBG a pour vocation d'être intégrée en cellules PK/PK, par conséquent la transmission sans Ag est le courant convertible maximum par la sous-cellule PK NBG. La transmission étant plus faible que l'absorption de la PK WBG, l'équilibre des courants de la cellule ne pourra pas être atteint avec une PK WBG de cette épaisseur et avec cette énergie de bande interdite. L'ajout d'Ag augmente l'absorption de la PK WBG proche de E_g , et définit le maximum de courant possible pour les cellules simple jonction PK WBG, Figure annexe 61. Ces résultats sont à comparer aux mesures expérimentales de la partie IV.2, où les cellules délivrent un courant de $19,6 \text{ mA/cm}^2$. Cette différence vient probablement d'une mauvaise évaluation du courant des cellules car l'ITO sur le verre n'est pas gravé et que les cellules ne sont pas masquées, voir Annexe 4.4.1.

Le modèle de simulation de la PK WBG gardé est celui présenté Figure 115 (a).

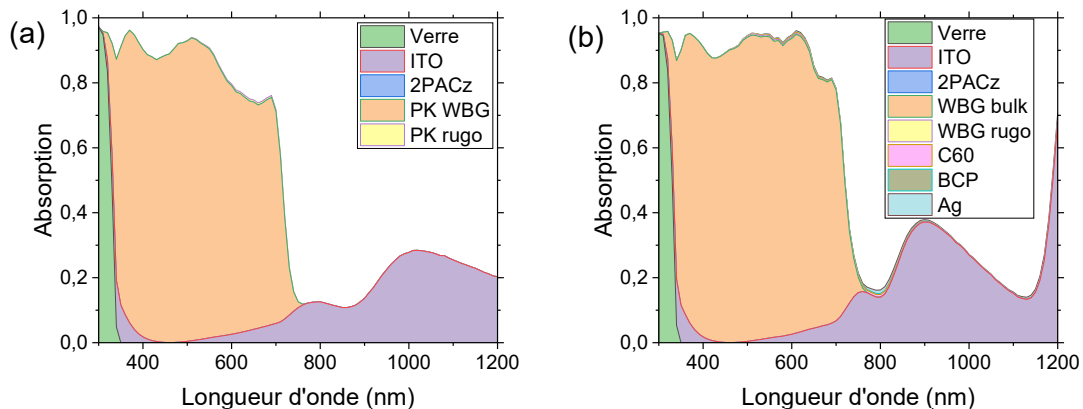


Figure 115 – Absorption des couches issues des simulations optiques d'une cellule simple jonction WBG (a) sans ou (b) avec la partie $C_{60}/BCP/Ag$.

IV.1.4. Cellules tandem toutes pérovskites

Les deux sous-cellules composant la cellule tandem PK/PK ont été simulées. Il reste à obtenir les indices optiques des couches composant la jonction de recombinaison et de tout assembler pour obtenir les premières simulations optiques des cellules tandem PK/PK du laboratoire.

IV.1.4.1. Jonction de recombinaison

Le SnO₂ déposé par ALD sur verre et cSi a été mesuré par ellipsométrie puis modélisé à l'aide de la formule de dispersion « nouveau amorphe », Tableau 6. Le substrat impacte peu les paramètres optiques et les valeurs trouvées sont supérieures au SnO₂ montré dans l'article de Xiao et al. [242], Figure 116 (a). L'ITO utilisé dans la couche de recombinaison est proche des indices optiques du SnO₂, Figure 116 (b). Les indices pour les métaux sont extraits de la base de données refractiveindex.info dont les sources sont le papier de Johnson et Christy [356], [357]. Les métaux ont des indices optiques réels très faibles qui leur donne une propriété miroir et des indices optiques imaginaires élevés qui les rend opaques. Aucun des paramètres optiques présentés dans cette partie n'a été obtenu par simulation dû à la complexité de la modélisation et la propagation des erreurs des précédents modèles. Aussi, les paramètres optiques des couches dans l'empilement de la cellule tandem PK/PK sont supposés similaires à ceux présentés ici.

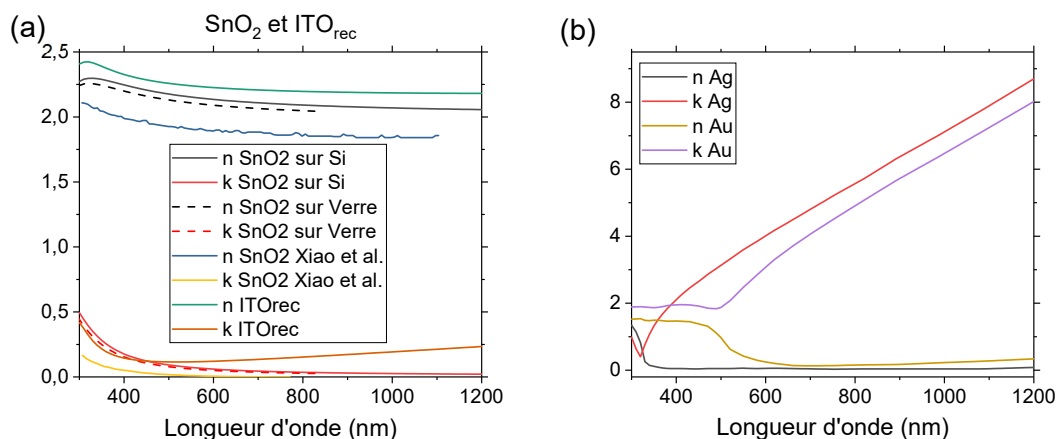


Figure 116 – (a) Paramètres optiques du SnO₂ et de l'ITO_{rec} issues des modélisations des données ellipsométriques des empilements V/SnO₂ et cSi/SnO₂, des données du laboratoire et de l'article de Xiao et al. (b) Paramètres optiques des métaux Ag et Au tirés de la base de données refractiveindex.info.

IV.1.4.2. Analyses des simulations optiques de cellules solaires tandem toutes pérovskites

Tous les indices optiques et épaisseurs des couches composant la cellule tandem PK/PK ont été déterminés dans les parties simulations simple jonction NBG, partie IV.1.2, simple jonction WBG, partie IV.1.3 et jonction de recombinaison, partie IV.1.4.1. Ainsi, la cellule tandem PK/PK peut être simulée optiquement.

L'architecture utilisée pour les simulations optiques est détaillée en légende de la Figure 117 (a). Les simulations montrent que les PK WBG et NBG photogénèrent 17,5 mA/cm² et 12,2 mA/cm². Ainsi, comme anticipé dans la partie IV.1.3, il y a un fort déséquilibre de courant entre les deux sous-cellules. La comparaison des spectres de réflexion par simulation aux mesures au spectrophotomètre montre que les interférences sont reproduites avec des

décalages de position et une augmentation de l'amplitude des oscillations pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm, Figure 117 (b). Les décalages peuvent être attribués à une variation des épaisseurs des couches d'ITO et de PK, tandis que l'amplitude est due à l'épaisseur constante des PK dans les simulations, couplé à l'ajout de la couche d'Ag qui supprime la transmission et augmente l'absorption. Pour limiter ces phénomènes il faudrait utiliser deux épaisseurs différentes pour chaque couche de PK, voir IV.1.2.2 et IV.1.3. Cependant, la cohérence des simulations est supposée suffisante pour continuer l'étude sans s'attarder plus sur l'optimisation de la modélisation de la cellule tandem PK/PK.

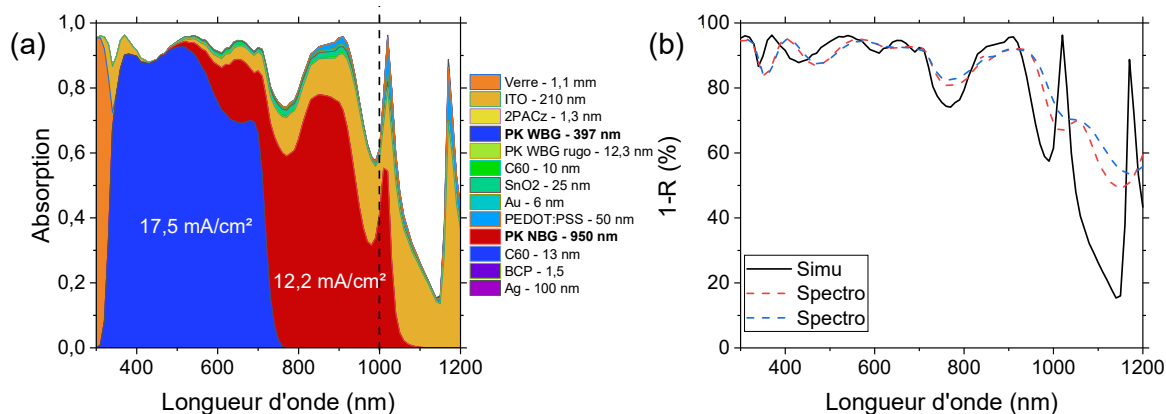


Figure 117 – (a) Aires empilées de l'absorption obtenue par simulation optique de chaque couche d'un empilement de cellule tandem PK/PK. (b) Spectre de réflexion d'une cellule tandem PK/PK par simulation ou mesures au spectrophotomètre.

Il y a deux manières de rééquilibrer les courants dans la cellule tandem sans toucher aux couches autre que la PK : ajuster les épaisseurs des absorbeurs PK ou varier les énergies de bande interdite. D'un point de vue expérimental, il est plus simple de faire varier l'épaisseur car il suffit de modifier la concentration de l'encre de PK ou de diminuer la vitesse de rotation de la tournette. C'est pourquoi, des simulations sont réalisées où les épaisseurs des deux absorbeurs varient dans des gammes de valeurs atteignables expérimentalement (< 1200 nm). Puis, le courant photogénéré par la cellule tandem est calculé en choisissant la sous-cellule avec le plus petit J_{ph} car les cellules sont connectés en série, Figure 118. L'étoile rouge représente la condition de la Figure 117 et montre que le système n'est pas optimal. Le paramètre le plus influent sur J_{ph} est l'épaisseur de la PK WBG. Lorsqu'elle est égale à 200 nm, la cellule tandem est limitée par le courant de la sous-cellule WBG et photogénère 14,0 mA/cm². L'épaisseur de la PK NBG n'est pas impactante si la PK WBG est limitante. Toutefois, si l'épaisseur de PK WBG est fixée à 400 nm alors il y a des épaisseurs optimales de la PK NBG pour maximiser le courant à 900 nm et 1100 nm. Cela est dû au décalage des franges d'interférences en fonction de l'épaisseur de la PK NBG.

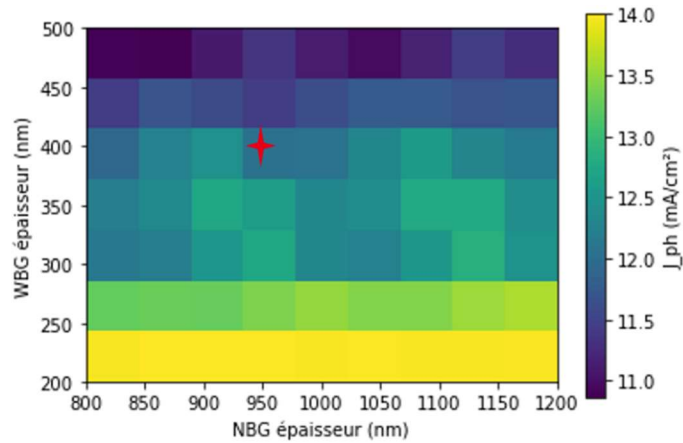


Figure 118 – Carte du courant photogénéré dans une cellule tandem PK/PK en fonction de l'épaisseur des absorbeurs PK. L'étoile rouge indique la condition utilisée Figure 117.

L'augmentation de E_g^{WBG} permet aussi de laisser passer plus de courant dans la PK NBG et donc d'atteindre un équilibre des courants en cellule tandem. Pour simuler cela, les indices optiques de la PK WBG sont décalés de 0 à 0,3 eV par rapport aux données initiales. Cette solution est rapide mais suppose que la forme des indices optiques ne change pas lorsque E_g^{WBG} change. Expérimentalement, ce changement se fait en jouant sur la composition en halogène de la PK WBG, voir IV.2.1. Or, le changement de composition de la PK (PK WBG à PK NBG) influence la forme et les valeurs des paramètres optiques, partie IV.1.2.1 et IV.1.3. L'hypothèse est donc très probablement révoquée. Par conséquent, les résultats pourront être exploitables à condition que les variations de composition et donc de E_g^{WBG} soient faibles. Si ce n'est pas le cas, il serait plus juste de récupérer les indices optiques des PK à différentes compositions.

Les absorptions des couches de PK issues des simulations de cellules tandem avec variation de E_g^{WBG} sont présentées sur la Figure 119 (a). Lorsque E_g^{WBG} augmente, la position du croisement des courbes d'absorption se décale vers les faibles longueurs d'onde et donc l'absorption de la PK NBG augmente. Le courant photogénéré dans les deux sous-cellules est montré Figure 119 (b). L'équilibre des courants est atteint lorsque E_g^{WBG} se décale de 0,13 eV, ce qui équivaut à E_g^{WBG} égale à 1,85 eV lorsque le courant de la sous-cellule NBG est intégré entre 300 nm et 1000 nm. A ce point d'équilibre, le courant vaut 14,9 mA/cm². Pour atteindre 1,85 eV expérimentalement, il est nécessaire de faire de grands changements dans la stoechiométrie des halogènes, voir I.2.4. Il est donc fort probable que l'hypothèse précédente ne soit pas valable et qu'il faille confirmer ces résultats à l'aide d'autres indices de PK WBG. Ces résultats montrent la nécessité de changer le paramètre E_g^{WBG} pour augmenter le courant de la cellule tandem.

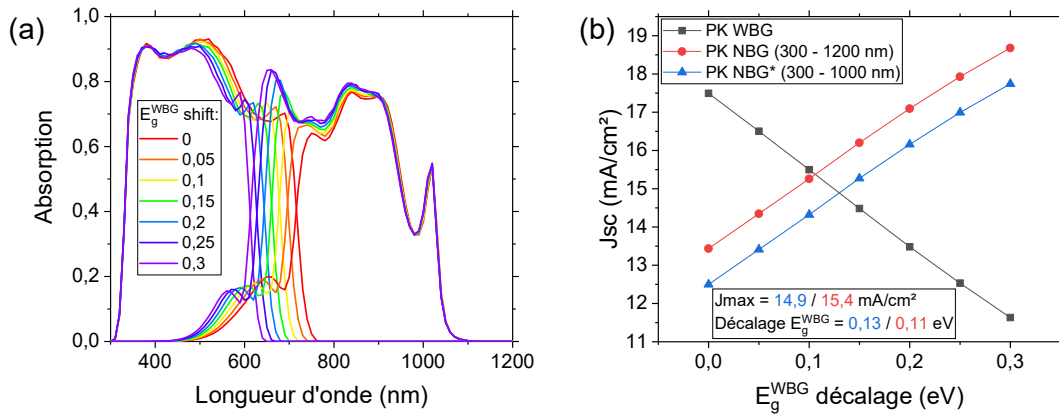


Figure 119 – (a) Spectres d'absorption et (b) courants photogénérés par les couches de PK dans une cellule tandem PK/PK avec variation de l'énergie de bande interdite de la PK WBG, E_g^{WBG} . Pour la PK NBG, deux courbes sont présentes car l'une intègre le spectre d'absorption entre 300 nm et 1000 nm et l'autre entre 300 nm et 1200 nm. Les simulations sont faites avec une couche ITO_{rec} à la place de la couche d'or contrairement aux simulations précédentes, cela ne modifie pas grandement les résultats, voir Figure annexe 62.

L'optimisation du courant peut aussi se faire via la modification des couches de transport. L'ITO sur le verre a une absorption parasite importante, Figure 112 (a) et Figure 117 (a). Pour la diminuer, un TCO alternatif est testé: l'oxyde d'indium hydrogéné (IOH). Les spectres d'absorption issus des simulations sont présentés sur la Figure 120. Les résultats montrent une amélioration de l'absorption de la PK NBG et une diminution de l'absorption du TCO. Ainsi, le courant photogénéré passe de 12,2 mA/cm² avec ITO à 14,0 mA/cm² avec IOH. D'un point de vue optique, l'IOH est donc un meilleur TCO pour la cellule tandem PK/PK. Son intégration est testée expérimentalement partie IV.4.1.

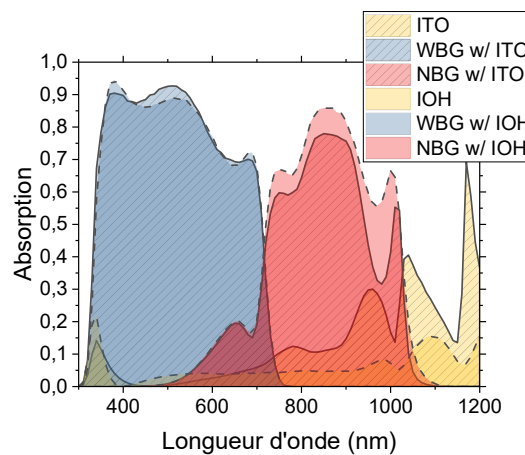


Figure 120 – Spectres d'absorption des couches de TCO, PK WBG et PK NBG issus des simulations d'empilement de cellules tandem PK/PK avec de l'ITO (aires hachurées) ou de l'IOH (contours pointillés) comme TCO sur verre.

Une autre possibilité pour optimiser le courant de la cellule tandem est de limiter les pertes par réflexion. Pour cela, plusieurs solutions existent comme par exemple la texturation du substrat ou bien l'ajout de couche anti-reflet. Les couches antireflet (ARC) MgF₂ et LiF en surface du verre sont testées car leurs indices optiques réels sont entre l'indice du verre et celui de l'air, Figure annexe 63 et Figure annexe 64 (a). Ainsi, un gradient d'indice se crée et réduit les réflexions. Les résultats des simulations sont présentés Figure 121. Le courant perdu lors de la réflexion peut être réduit de 0,5 mA/cm² avec l'ajout d'une couche antireflet MgF₂ ou LiF

d'une épaisseur de 100 nm à 120 nm. Les spectres d'absorption montrent que l'ajout de l'ARC à épaisseur optimale diminue la réflectivité vers 550 nm et 900 nm, Figure annexe 64 (b). Ainsi, le gain en courant se retrouve dans les deux sous-cellules et ne correspond pas à une augmentation de 0,5 mA/cm² sur le courant de la cellule tandem. De plus, ces variations sont petites comparées à la différence de courant entre les deux sous-cellules. Par conséquent, cette optimisation n'est pas faite pour rééquilibrer les courants des cellules mais seulement pour une optimisation fine une fois les cellules tandem préalablement optimisées.

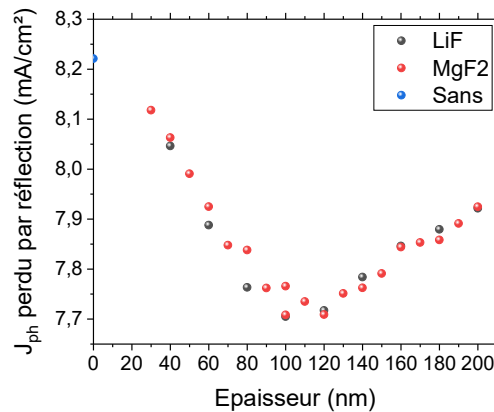


Figure 121 – Courant photogénéré équivalent perdu par réflexion en fonction de l'épaisseur de la couche d'anti-reflet.

En résumé, les simulations optiques des cellules tandem PK/PK ont identifié la sous-cellule PK NBG comme la cellule limitante. D'après les premières simulations le courant maximum possible avec l'assemblage des deux cellules simple jonction sans modification supplémentaire est de 12,2 mA/cm². Les pertes par réflexion et dans l'ITO sont les plus importantes. Pour compenser le déséquilibre des courants, il est possible d'ajuster l'épaisseur de la PK WBG à 200 nm ou bien de décaler son énergie de bande interdite de 0,13 eV pour atteindre des courants supérieurs à 14 mA/cm². Changer l'ITO par de l'IOH permet aussi de gagner optiquement 1,8 mA/cm² dans la PK NBG. Changer légèrement simultanément E_g^{WBG} et l'épaisseur de la PK WBG permettrait aussi d'atteindre des résultats similaires, voire meilleurs. Enfin, une couche ARC sur le verre apporte un gain optique limité au système par comparaison aux autres solutions.

IV.1.5. Perspectives

Affiner les modèles simulés pour qu'ils correspondent aux mieux aux expériences est important pour tirer des conclusions fiables. Pour la suite des simulations, il serait ainsi intéressant d'implémenter les optimisations de double épaisseur de PK faites en simple jonction sur l'architecture tandem pour limiter l'amplitude des interférences et améliorer le modèle. Puisqu'il y a deux couches de PK, il faudrait vérifier si la moyenne de deux simulations avec variation des épaisseurs suffit à reproduire les courbes expérimentales. Il serait aussi envisageable d'utiliser plus que deux épaisseurs de PK puisque physiquement l'épaisseur varie de manière continue.

La PK NBG étudiée précédemment est une PK dopée avec SnF₂ et Sn⁰. Avec l'ajout d'autres additifs, il est possible que les indices optiques de la PK changent. Il serait donc intéressant de modéliser par ellipsométrie puis par simulation les systèmes avec une PK NBG dopée au Pb(SCN)₂ et/ou au RbI.

Suite aux optimisations pour gagner en courant à l'aide du changement de TCO, de l'épaisseur de la PK WBG ou de E_g^{WBG} , ces solutions peuvent être utilisées simultanément pour trouver un jeu de paramètres idéaux pour le système.

Enfin, l'optimisation précédente est seulement basée sur l'optique de la cellule, or une contribution non négligeable des pertes provient de défauts énergétiques, de pertes lors du transport et de la photogénération des charges. Pour prendre en compte ces phénomènes, il faudrait coupler les résultats des simulations optiques à des simulations électriques, [161], [358], [359], [360]. Cela permettrait de simuler des phénomènes de luminescence de la PK WBG [158], de tester d'autres compositions de PK en prenant en compte leurs défauts [118], [162], d'évaluer les performances des cellules en environnement extérieur en fonction de leur localisation [159], etc.

Ces simulations sont plus complexes et peuvent faire l'objet d'une thèse à part entière. Il est aussi un peu prématuré pour les systèmes étudiés dans cette thèse de les modéliser électriquement car il y a encore une forte dispersion des résultats.

IV.2. Cellules solaires simple jonction à base de pérovskite grand gap

Dans cette partie la PK WBG est étudiée. Au laboratoire, la PK est développée pour des architectures de cellules tandem Si/PK. La PK de cette architecture a une énergie de bande interdite de 1,68 eV mais elle n'est pas optimale pour une architecture tandem toutes pérovskites comme détaillée dans la partie I.2.3. La valeur visée est d'environ 1,8 eV pour la PK WBG dans une cellule tandem PK/PK, [12]. Une première partie abordera donc l'augmentation de l'énergie de bande interdite de la PK WBG tout en limitant les pertes de performances PV. En général pour les PK, la V_{oc} des cellules solaires n'augmente pas proportionnellement à E_g , voir I.2.4. Cet effet est lié à un nombre plus important de recombinaisons non radiatives dues à la ségrégation des halogènes ou à un mauvais alignement des bandes énergétiques [133]. Une grande partie de ces recombinaisons provient de l'interface PK/ C_{60} . La seconde optimisation des PK WBG se focalise ainsi sur la passivation de surface de la PK WBG à l'aide d'une couche d' Al_xO_y .

Les résultats présentés dans cette partie sont obtenus par les expériences de Polyxeni Tsoulka (post-doctorante) et Capucine Corbin (Stagiaire). La fabrication des cellules et le traitement des données ont été réalisés par leur soin, les plans d'expériences et les résultats ont été discutés ensemble et font partie du développement des cellules tandem PK/PK du laboratoire.

IV.2.1. Optimisation de l'énergie de bande interdite

L'augmentation de l'énergie de bande interdite peut se faire en jouant sur la composition de la PK ou bien en ajoutant des additifs comme le détaille la partie I.2.4. La méthode la plus courante est d'ajuster la proportion d'halogènes [124], [125]. L'ion Br étant plus électronégatif que l'ion I, l'énergie de E_{VB} diminue et E_g augmente [122]. Les cations Cs, FA et MA ont aussi une influence mais le mécanisme d'augmentation de E_g peut différer (augmentation des distances interatomiques, rotation des octaèdres BX_6) [125].

Une première étude fait varier le ratio des halogènes iode (I) et brome (Br), Annexe 4.2. Elle conclue que l'énergie de bande interdite de 1,78 eV peut être atteinte avec un ratio I/Br égale à 60/40. Cependant, les couches montrent un début de ségrégation de phase des halogènes,

un changement d'orientation des grains, une augmentation du déficit en V_{oc} , une perte en J_{sc} supplémentaire à la réduction du gap énergétique. Par conséquent, la composition $FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(I_{0,75}Br_{0,25})_3$ avec E_g égale à 1,69 eV est choisie comme comparaison pour l'étude suivante.

Cette seconde expérience s'intéresse à l'influence d'une petite variation du taux de Cs dans la PK (15 % à 20 %) lorsque le rapport I/Br fluctue entre 82/17 et 69/30 pour des cellules WBG, Figure 122. Ces valeurs ne sont pas rondes car l'expérience a utilisé le rapport $PbI_2/PbBr_2$ à la place du rapport I/Br, Figure 122 (b). De plus, la somme ne vaut pas 100 pour le rapport I/Br car le mélange des précurseurs n'est pas stœchiométrique, il y a un excès de 6 % en Pb. A noter que la formulation de la PK dans cette expérience se fait par le mélange des solutions $FAPbI_3$, $PbBr_2$ et CsI , ce qui est différent de la formulation en Annexe 4.2, voir II.1.3.

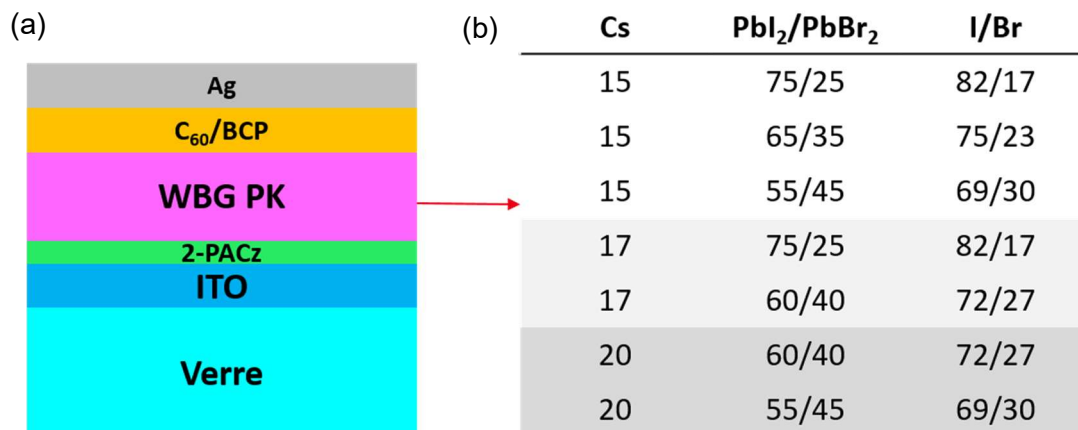


Figure 122 – (a) Schéma de l'architecture d'une cellule solaire simple jonction WBG et (b) tableau récapitulatif des variations de composition pour les variations simultanées du Cs et du rapport I/Br (ou de manière équivalente $PbI_2/PbBr_2$) dans la PK WBG.

L'énergie de bande interdite est observée et calculée sur le tracé de Tauc, Figure 123. E_g augmente avec la quantité de Cs mais moins fortement que lorsque le rapport I/Br diminue. La condition gardée partie Annexe 4.2 a un taux de Cs de 17 % et un rapport I/Br de 75/25 ce qui donne E_g égale à 1,69 eV. Ici, les conditions similaires de Cs, I/Br et E_g sont 17 %, 72/27, 1,71 eV ou 15 %, 75/23, 1,68 eV. La valeur 1,69 eV est donc bien bornée entre une condition à 1,68 eV moins riche en Cs et une condition à 1,71 eV plus riche en Br.

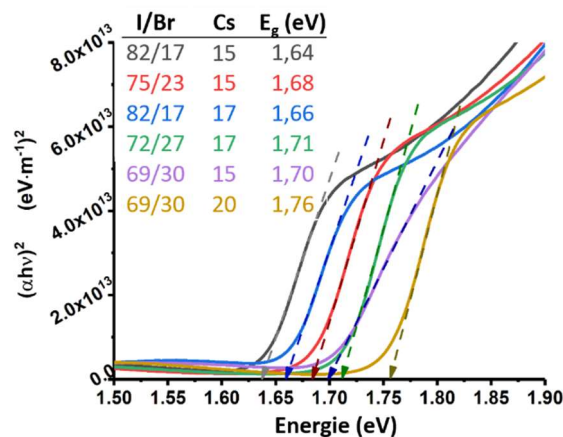


Figure 123 – Tracé de Tauc et modélisations linéaires de l'énergie de bande interdite pour des échantillons V/ITO/2PACz/PK WBG à différentes compositions de Cs et de I/Br.

Les diffractogrammes des échantillons montrent une phase cristalline similaire entre les échantillons, Figure 124. Le pic (011) est le plus intense sauf pour la condition I/Br 69/30 et Cs 15 %, ce qui traduit un changement d'orientation préférentielle.

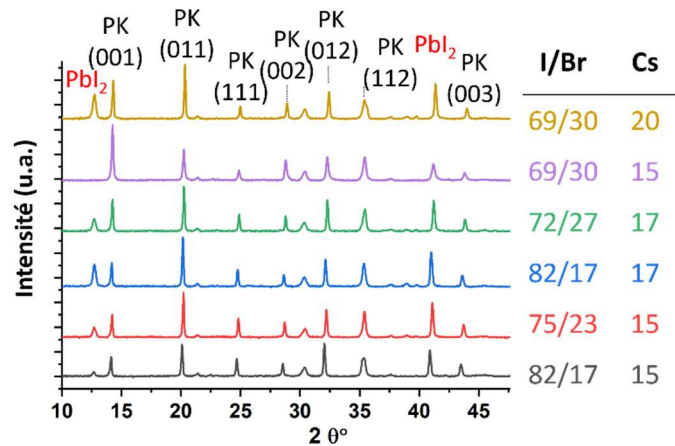


Figure 124 – Diffractogrammes avec indentations des pics, pour des échantillons V/ITO/2PACz/PK WBG à différentes compositions de Cs et de I/Br.

L'intensité du pic de PbI_2 varie entre conditions mais ne semble pas suivre une logique particulière. Une intensité plus forte peut signifier qu'une partie de l'iode présente initialement a formé du PbI_2 plutôt que de s'insérer dans la maille cristalline, ce qui diminue le rapport I/Br dans la PK et donc l'énergie de bande interdite augmente, Figure 125. Dans le cas de la composition Cs 17 % et I/Br 72/27, E_g vaut entre 1,71 et 1,73 eV. Le pic de PbI_2 ne peut cependant pas être un indicateur précis de cette variation car une partie du PbI_2 formé dans le volume de la PK n'est pas cristallin et donc non visible par mesures DRX.

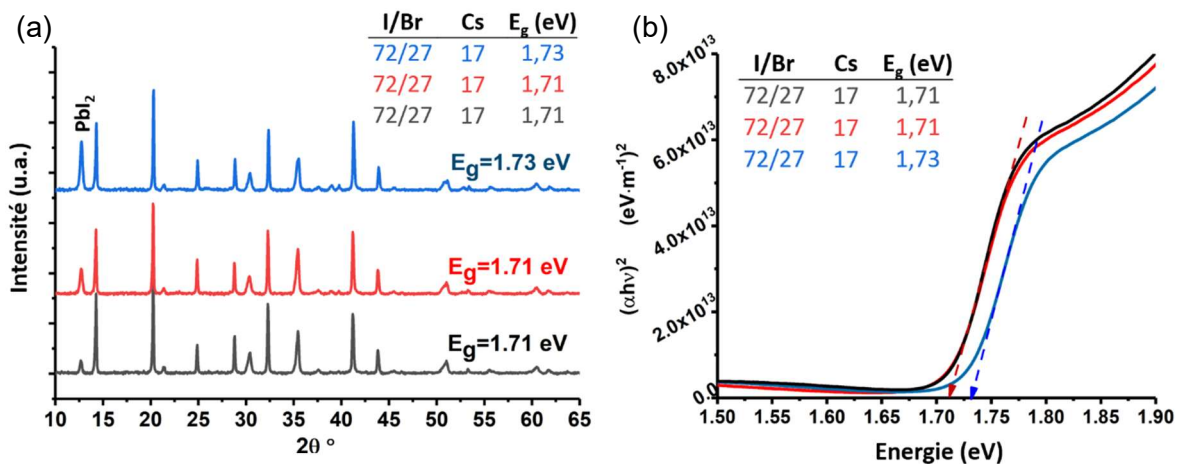


Figure 125 – (a) Diffractogrammes et (b) tracé de Tauc pour trois échantillons V/ITO/2PCAz/PK WBG avec la même composition mais une intensité du pic de PbI_2 différente.

Les paramètres des cellules pour toutes les conditions de la Figure 122 (b) sont présentés sur la Figure 126 avec une mesure après fabrication (t_0) et une mesure dix jours plus tard (t_{10}). Premièrement, la V_{oc} des cellules augmente légèrement lorsque E_g augmente sauf pour la condition avec 20 % de Cs. La V_{oc} maximum de 1188 mV est atteinte pour la condition I/Br, Cs, E_g égale à 72/27, 17 % et 1,73 eV après 10 jours de fabrication. Pour les conditions Cs égale à 15 % et 20 % le déficit en V_{oc} augmente de 110 mV et 150 mV lorsque E_g augmente

de 60 meV et 50 meV respectivement. Pour la condition Cs 17 % le déficit en V_{oc} n'augmente pas et reste à 540 mV environ.

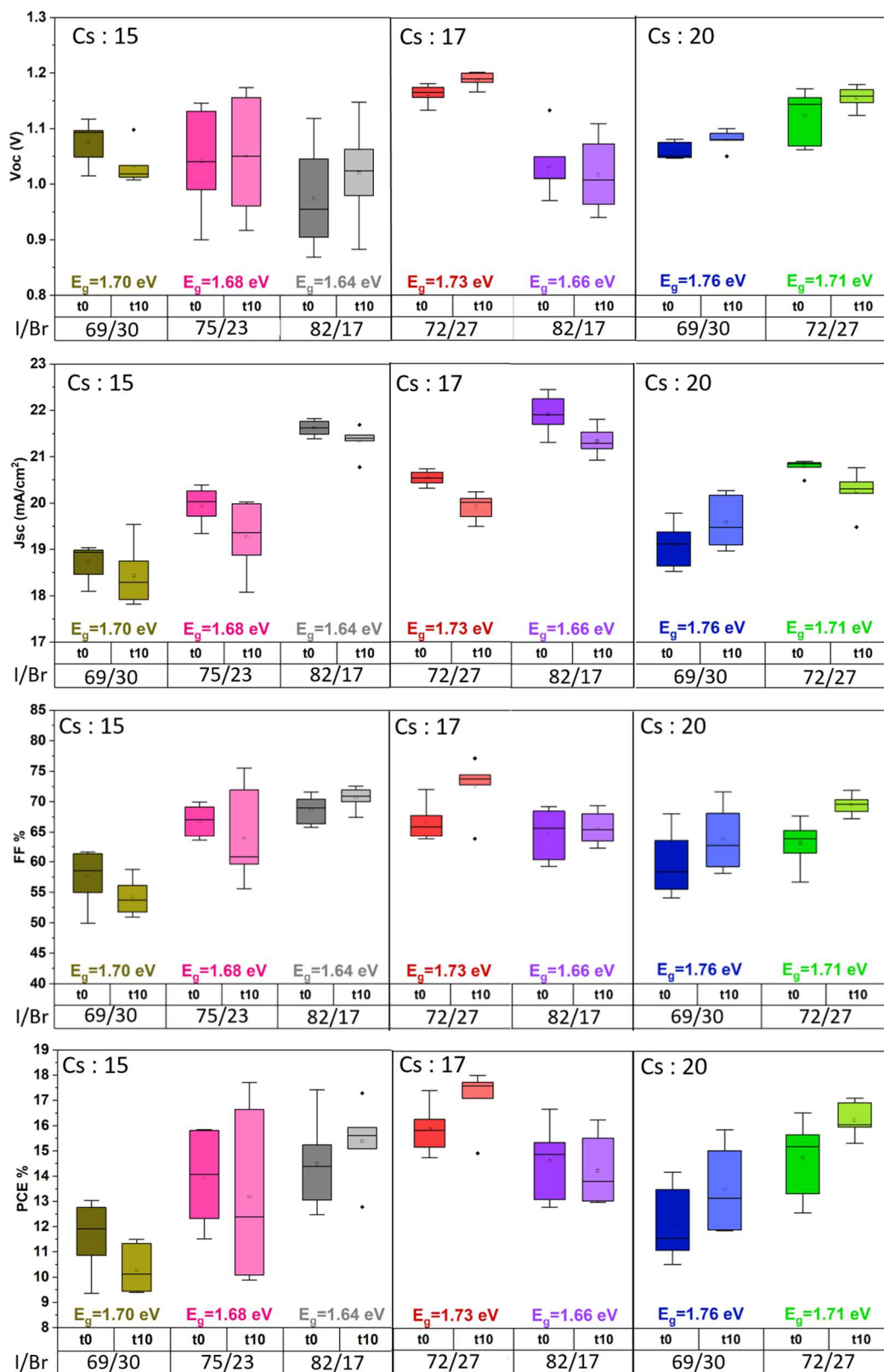


Figure 126 – Paramètres PV des cellules simple jonction WBG avec variation du Cs et du rapport I/Br obtenus des mesures après fabrication (t_0) et à dix jours (t_{10}). L'énergie de bande interdite est rappelée pour chaque condition. Le spectre solaire est calibré entre 300 et 800 nm.

Deuxièmement, le J_{sc} diminue avec le temps pour toutes les conditions exceptées à Cs 20% et I/Br 69/30. A un taux de Cs constant le J_{sc} diminue bien avec l'augmentation de E_g (i.e. diminution de I/Br). Par exemple, à 17 % de Cs le J_{sc} vaut 21,2 mA/cm² et 19,6 mA/cm² pour E_g égale à 1,66 eV et 1,73 eV à t10 respectivement. Les valeurs de J_{sc} à Cs 17 % sont supérieures aux autres conditions à E_g équivalente ou supérieure. Par exemple, à Cs 15 % et E_g 1,7 eV, le J_{sc} vaut 17,8 mA/cm² comparé au 19,6 mA/cm² précédemment cité pour Cs 17 % et E_g 1,73 eV.

Le FF des cellules augmente dix jours après la fabrication pour la majorité des échantillons. Pour le Cs 17 % et E_g 1,73 eV, cette hausse est de 8 % absolu. La diminution du rapport I/Br semble dégrader le FF des cellules à l'exception de la condition à Cs 17 %. En conséquence, les meilleures performances de 17,5 % en moyenne sont atteintes pour la condition Cs, I/Br, E_g égale à 17 %, 72/27 et 1,73 eV à t10. Cette condition a un rapport I/Br légèrement plus faible et le même taux de Cs que la condition 75/25 retenue de la partie Annexe 4.2. Bien que E_g ne soit pas égale à 1,78 eV ou plus, cette condition est gardée comme référence pour la PK WBG dans la suite de cette thèse. L'ajustement de l'équilibre des courants dans les cellules tandem devra donc se focaliser sur un changement d'épaisseur des PK comme le suggèrent les simulations de la partie IV.1.4.2.

IV.2.2. Passivation de la surface par une couche Al_xO_y déposée par ALD

Dans une architecture p-i-n superstrate, la PK est très souvent combinée avec l'ETL C_{60} ce qui forme une interface PK/ C_{60} . Cette interface est particulièrement critique car elle est source de nombreuses recombinaisons non radiatives [264]. De plus, en surface de la PK il peut y avoir des impuretés, des liaisons pendantes, des interstitiels, des inhomogénéités de composition ce qui influence l'énergie de surface et donc les transferts électroniques avec l'ETL. Ainsi, il est courant d'utiliser des traitements de surface pour améliorer les propriétés de l'interface PK/ C_{60} ainsi que sa stabilité. Plusieurs méthodes sont listées dans la partie I.2.4 mais l'étude suivante se focalise sur la passivation à l'aide d'une couche de Al_xO_y .

L' Al_xO_y a été utilisé dans la littérature pour améliorer la stabilité des cellules n-i-p face à la lumière, [361]. En combinaison avec une passivation de surface de PK 2D, l' Al_xO_y stabilise la phase 2D et retarde l'apparition de la phase delta, [362]. Cette couche a aussi montré son intérêt dans une architecture p-i-n à l'interface PK/ C_{60} , [135]. Un gain de 60 mV en V_{oc} augmente le rendement de 1 % absolu. Les cellules sont aussi plus stables face à la lumière (540 h pour atteindre 80 % du rendement initial comparé à 80 h pour la référence non passivée). La couche de Al_xO_y par ALD doit être fine et conforme à la surface pour réduire les recombinaisons non radiatives de l'interface mais ne pas impacter le transport des charges. Les mécanismes à l'origine de la passivation de l'interface semblent être liés à la modification des niveaux énergétiques de surface de la PK ainsi qu'à la diminution de la présence de Pb^0 dans la couche, [135].

Similairement à la partie III.4.1, la couche de Al_xO_y est réalisée par ALD et fait 1,2 nm d'épaisseur. Les études matériaux de la partie III.4.1 ont montré qu'il n'y a pas d'influence de l' Al_xO_y sur la cristallographie et l'absorption de la PK.

Les performances PV des cellules sont détaillées sur la Figure 127. Les résultats affichent des V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE moyen de 1164 mV, 19,3 mA/cm², 70,4 % et 15,8 % pour les cellules sans passivation et 1219 mV, 19,4 mA/cm², 75,2 % et 17,7 % pour les cellules avec passivation Al_xO_y . Il y a donc un gain d'environ 60 mV sur la V_{oc} et 5 % absolu sur le FF avec la passivation

Al_xO_y . Ces résultats sont cohérents à ceux de la littérature, [135]. Le FF des cellules est amélioré grâce à une diminution de la R_s et une augmentation de la R_{sh} , Figure 127 (a).

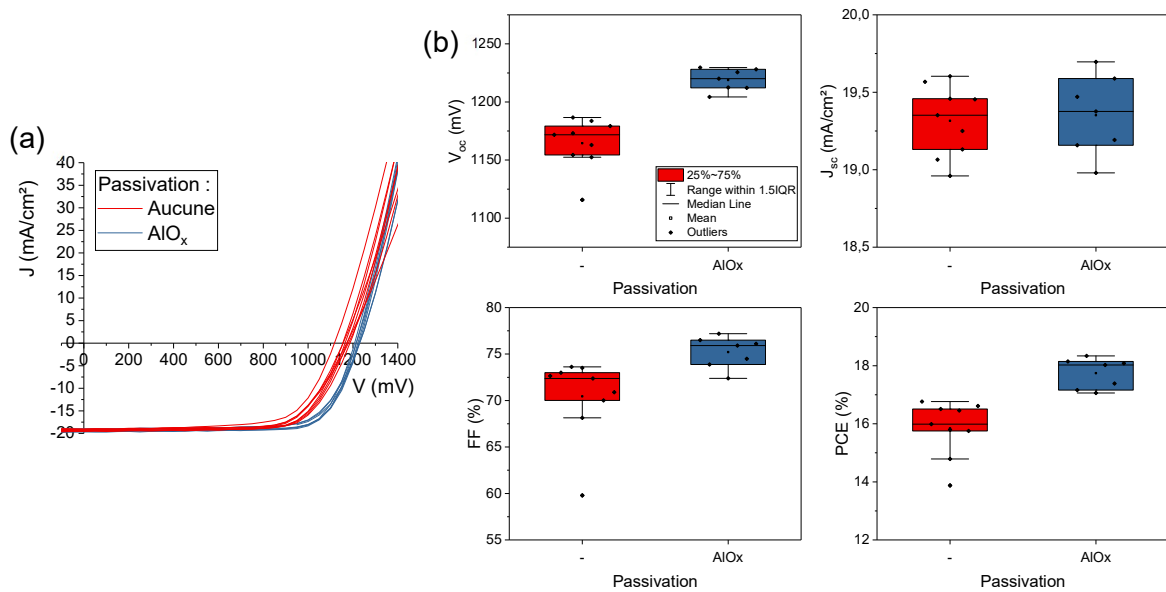


Figure 127 – (a) Courbes JV et (b) Performances PV de cellules solaires simple jonction WBG avec ou sans passivation Al_xO_y de la surface de la PK. Les paramètres sont extraits des courbes JV. Les mesures sont calibrées grâce à une cellule Si filtrée entre 300 et 800 nm.

Une fine couche de Al_xO_y est donc un traitement de surface efficace pour la passivation de l'interface PK/ C_{60} . Contrairement à la PK NBG, la PK WBG n'est pas aussi sensible à l'oxygène et il n'y a donc pas eu d'incompatibilité de procédé, voir III.4.1. L'intégration de cette passivation en cellule tandem PK/PK est testée dans la partie IV.4.4.1.

IV.2.3. Conclusions et perspectives

En conclusion des études sur la PK WBG en simple jonction, la composition de la PK a été fixée à $\text{FA}_{0,83}\text{Cs}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,72}\text{Br}_{0,27})_3$ ce qui équivaut à une énergie de bande interdite de 1,73 eV. Cette composition est le meilleur compromis pour augmenter E_g , la V_{oc} et minimiser les pertes. Les cellules ainsi obtenues ont des V_{oc} supérieures à 1150 mV. A l'aide d'une couche de Al_xO_y de 1,2 nm déposée par ALD, l'interface PK/ C_{60} est moins défective et les cellules montrent des V_{oc} supérieures à 1200 mV.

Pour des optimisations futures, il est envisagé d'augmenter E_g via les additifs DMAI, DMACI et MAPbCl_3 . Le cation DMA^+ engendre une distorsion de la maille cristalline et des octaèdres PbI_6 ce qui permet d'augmenter E_g et d'améliorer la stabilité de la PK face à l'effet Hoke [128], [129]. L'halogène Cl^- est quant à lui utilisé pour augmenter E_g car il est plus électronégatif que Br^- ou I^- . De plus, il est moins soumis à la ségrégation des halogènes ce qui pourrait limiter l'augmentation du déficit en V_{oc} avec l'augmentation de E_g [129].

Aussi, d'autres passivations de surface sont à comparer à la couche d' Al_xO_y pour une réduction supplémentaire du déficit en V_{oc} . Le PDAI_2 et le PI ont montré de très bonnes propriétés de passivation de la surface grâce à la réduction des recombinaisons non radiatives et un meilleur alignement des niveaux énergétiques à l'interface, [138], [276]. D'autres passivations sont listées dans la partie I.2.4.

IV.3. Jonction de recombinaison

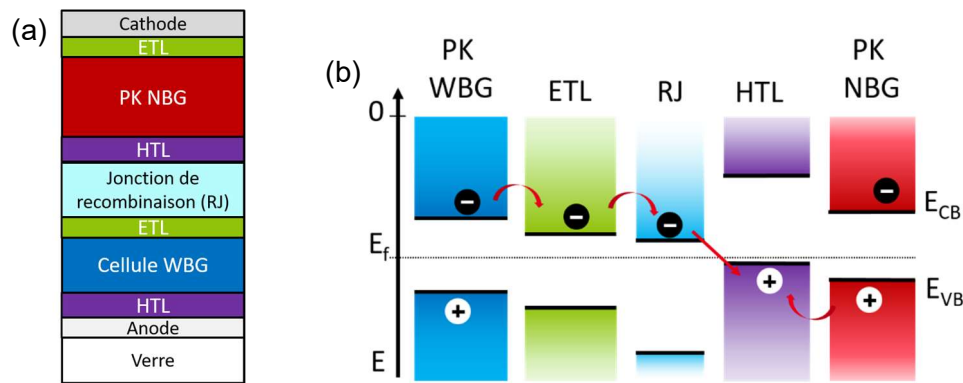


Figure 128 – (a) Schéma et (b) diagramme de bande simplifié de l'architecture d'une cellule tandem PK/PK.

Désormais, il ne reste plus qu'à connecter les deux sous-cellules pour former les premières cellules solaires tandem PK/PK du laboratoire. C'est la jonction de recombinaison qui porte le rôle de connecteur entre les cellules, voir 1.2.5, Figure 128 (a). Elle est composée d'une ou plusieurs couches selon les matériaux, les techniques de fabrication et les architectures utilisées. Comme son nom l'indique, son rôle premier est de recombiner les charges négatives et positives collectées par chacune des sous-cellules de part et d'autre de la RJ, dans le but d'avoir une continuité des mouvements électroniques au sein de la cellule, donc un courant, Figure 128 (b). De plus, les recombinaisons bande à bande des charges doivent être minimales pour ne pas impacter la V_{oc} , voir 1.2.5. Parmi les matériaux envisageables pour répondre à ces attentes, il y a les métaux. Néanmoins, les métaux sont non-transparents et réfléchissent fortement la lumière pour la plupart. Or, la RJ est située entre les cellules et donc la lumière doit la traverser pour atteindre la cellule NBG. Ainsi, une seconde propriété nécessaire à la RJ est sa transparence. Pour atteindre une transparence convenable, il faut diminuer fortement l'épaisseur du métal pour avoir une couche inhomogène avec des îlots de métaux (i.e. couche percolée) permettant la recombinaison des charges, ou utiliser des couches d'oxydes transparents conducteurs (TCO).

La troisième propriété essentielle au bon fonctionnement des cellules tandem PK/PK réalisées par voie solvant, est l'imperméabilité de la RJ face aux solvants⁹. Lors du dépôt par voie solvant des couches de PEDOT:PSS et de PK NBG, la RJ doit faire barrière aux solvants pour éviter la re-dissolution des couches sous-jacentes. L'imperméabilité peut être obtenue grâce à une forte compacité de couche. L'utilisation de dépôt par couche atomique (ALD) est donc la technique privilégiée.

Enfin, la RJ s'intègre entre le C_{60} , ETL de la PK WBG et le PEDOT:PSS, HTL de la PK NBG. Elle doit donc présenter des niveaux énergétiques favorables aux interfaces avec ces matériaux. Le SnO_x , où x est proche de 2, est un matériau réalisable par ALD, présentant un niveau énergétique adéquat à l'interface avec le C_{60} , transparent et conducteur. Certains papiers montrent des RJ avec du MoO_x [43], [234], mais des premiers tests ont montré que la

⁹ Une alternative à la propriété barrière au solvant de la RJ est d'utiliser d'autres solvants qui ne dissolvent pas les couches sous-jacentes ou bien des techniques de dépôts par voie physique. Aucune de ces options n'a été explorée par la suite pour des raisons pratiques.

couche n'est pas suffisamment barrière aux solvants. En conséquence, les cellules sont non fonctionnelles car elles présentent de nombreux courts-circuits, Figure annexe 70.

Ainsi, les couches composant la RJ sont le SnO_x (20 à 30 nm) assemblé avec de l'ITO de recombinaison, ITO_{rec} (6 nm), ou une très fine couche d'or (1 nm). En premier lieu, les deux possibilités sont étudiées. Puis, l'épaisseur de la couche d' ITO_{rec} de la RJ est optimisée. Et enfin, la dégradation de la PK WBG est regardée en fonction des procédés de fabrication de la RJ et des couches supérieures.

IV.3.1. Choix de la couche conductrice recombinante

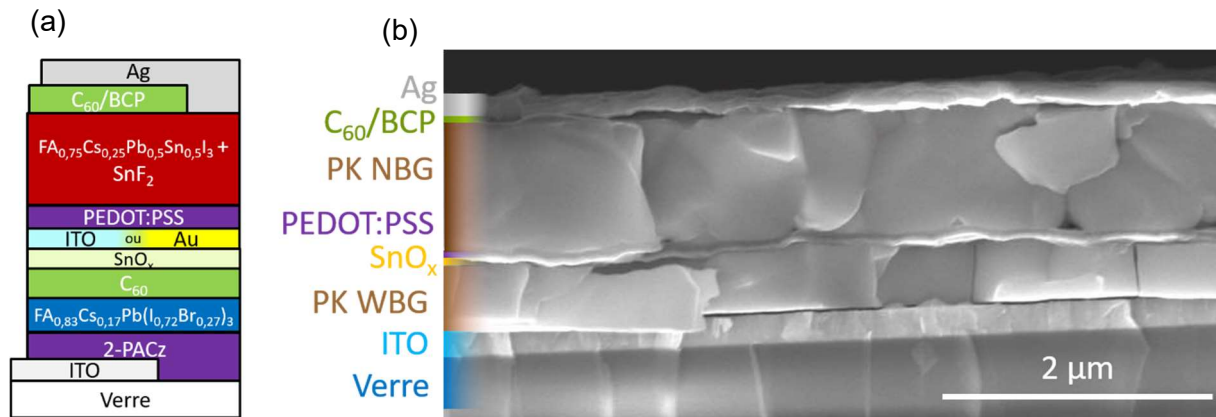


Figure 129 – (a) Schéma de l'architecture tandem utilisée avec deux possibilités pour la couche recombinante : ITO ou Au. (b) Image MEB en coupe d'une cellule tandem avec annotation des différentes couches visibles.

Dans cette partie, les premières cellules solaires tandem PK/PK sont réalisées et deux architectures sont comparées : une avec la couche recombinante en ITO, et l'autre en or, Figure 129 (a). Dans la littérature, les deux configurations sont utilisées, Tableau annexe 1. Une fine couche d'Or (1 - 2 nm) forme une couche percolée. Elle a l'avantage de réduire les courants de fuites des cellules mais induit une absorption parasite par absorption plasmonique [115], [224]. L'ITO permet de réduire les pertes optiques mais induit une diminution de la R_{sh} , particulièrement s'il est épais (supérieur à 100 nm) [234]. Une fine couche d'ITO (15 nm) peut limiter ce phénomène [115].

Premièrement, la couche SnO_x par ALD est suffisamment barrière aux solvants pour protéger les couches sous-jacentes et avoir une bonne morphologie de la couche PK WBG, Figure 129 (b). La croissance de la PK NBG est similaire à l'architecture simple jonction car les images montrent des grains colonnaires d'environ 1 μm d'épaisseur.

Les paramètres PV des cellules tandem PK/PK sont montrés sur la Figure 130 (a). Les paramètres V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE valent 1747 mV, 12,1 mA/cm^2 , 54 % et 11,4 % avec Au et 1670 mV, 14,9 mA/cm^2 , 54 % et 13,7 % avec ITO. Les V_{oc} obtenues sont de l'ordre de 1700 mV, les V_{oc} des cellules simple jonction WBG et NBG valent 1150 mV et 700 mV environ, respectivement. L'addition des V_{oc} des cellules individuelles vaut donc 1850 mV ce qui est proche des V_{oc} observées pour les cellules tandem. Les cellules fabriquées montrent bien un comportement de cellule solaire tandem.

L'utilisation de l'Or dans la RJ donne de meilleures V_{oc} mais une baisse de J_{sc} . Au final, la différence sur le J_{sc} suffit à compenser le déficit en V_{oc} et donc les meilleures performances

sont obtenues avec ITO. Les tendances sont similaires après trois semaines de stockage en BAG, Figure annexe 71.

Les courbes JV sont tracées pour expliquer la différence de J_{sc} , Figure 130 (b). Proche de 0 V (du J_{sc}), une accentuation de la pente est observée pour les courbes avec ITO. Cette propriété traduit la présence d'une conduction latérale dans les couches et une plus faible R_{sh} . La conduction latérale provient de la couche ITO_{rec}. Comme la cellule n'est pas masquée lors de la mesure, les zones en dehors de l'électrode d'Ag peuvent participer au courant photogénéré car les charges sont transportées verticalement vers l'ITO_{rec} puis latéralement dans la cellule via l'ITO_{rec}, voir Annexe 4.4.1. Ce phénomène est toutefois limité par la conduction latérale de l'ITO_{rec} qui est faible car la couche est fine (6 nm).

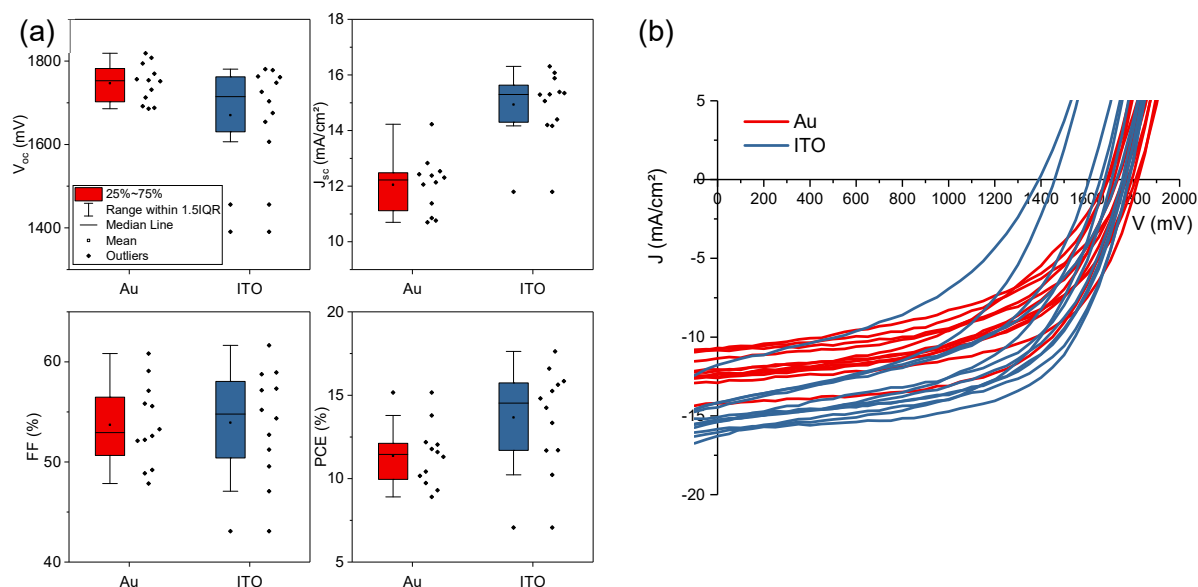


Figure 130 – (a) Paramètres PV de cellules tandem PK/PK avec soit Au soit ITO comme couche recombinante dans la RJ. Les valeurs sont extraites des modélisations des meilleures courbes JV.

(b) Courbes JV retours de cellules tandem PK/PK avec soit Au soit ITO comme couche recombinante dans la RJ.

Le second phénomène à l'œuvre est la transparence des couches. La Figure 131 montre que l'ajout de l'Au diminue la transmission et augmente l'absorption de l'empilement. La contribution de l'Au seul peut être obtenue en soustrayant les courbes V/ITO/Au et V/ITO (bien que dans une cellule des phénomènes d'interférence peuvent changer cette contribution). Le courant perdu par absorption dans la couche d'Au est calculé entre 700 et 1000 nm à l'aide de la formule (II.2.5) et vaut 2,9 mA/cm²¹⁰. La différence de J_{sc} entre les cellules avec Au ou ITO est de 2,8 mA/cm². Les deux valeurs correspondent quasiment alors que l'absorption par l'ITO_{rec} n'a pas été prise en compte. La perte calculée grâce aux mesures spectrophotométriques est donc une borne supérieure. Par conséquent, la différence de J_{sc} s'explique par la combinaison des deux phénomènes précités : la perte par absorption dans l'Au diminue le J_{sc} et la conduction latérale de l'ITO_{rec} l'augmente. L'impact de cette conduction latérale est étudié plus en détail dans la partie IV.3.2.

¹⁰ Les bornes d'intégration sont choisies pour correspondre à l'absorption de la cellule NBG car supposée limitante et donc définissant la valeur de J_{sc} de la cellule tandem.

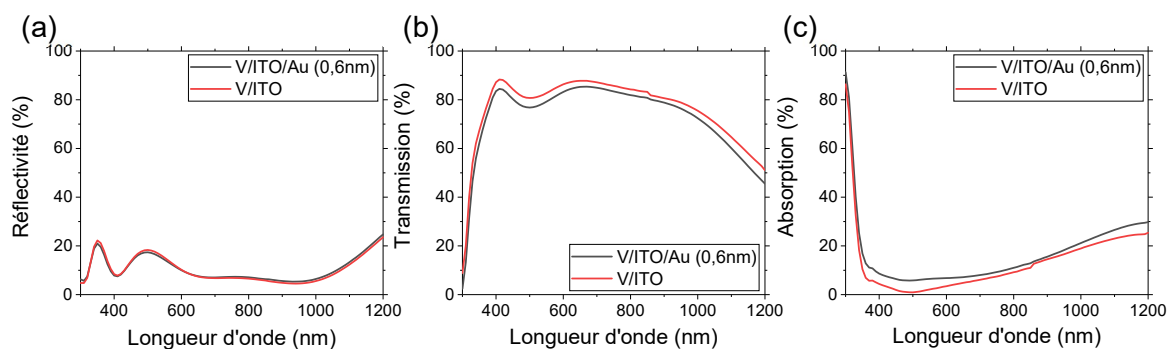


Figure 131 – Courbes au spectrophotomètre de (a) la réflectivité, (b) la transmission et (c) l'absorption des échantillons V/ITO et V/ITO/Au (épais de 0,6 nm).

Les simulations optiques prédisaient un courant photogénéré de 12,2 mA/cm², partie IV.1.4.2. Cette valeur est très proche du J_{sc} obtenu avec de l'Au dans la RJ. La simulation ne compte pas les pertes lors du transport et de la photogénération mais considère l'amplitude des interférences plus importantes. Ces deux phénomènes se compensent possiblement et les résultats de simulation sont proches des données expérimentales.

Par la suite, l'ITO_{rec} est choisi comme couche recombinante malgré le gain en V_{oc} avec l'utilisation de l'Au. Ce choix se fait principalement vis-à-vis des procédés de fabrication. L'Au est déposé par évaporation thermique sur un équipement avec un contrôle limité de l'épaisseur.

Avant de passer à la partie suivante, la couche de recombinaison ainsi que les PK de la cellule tandem sont caractérisées par TEM. Une première analyse montre que l'ITO sur le verre fait (233 ± 8) nm, que la PK WBG fait (340 ± 23) nm et que la PK NBG fait (830 ± 95) nm, Figure 132 (a). Tandis que l'épaisseur du C₆₀ sur la PK WBG est mesurée à (13 ± 2) nm, la bicouche SnO_x et ITO_{rec} à (20 ± 2) nm et le PEDOT:PSS à (34 ± 13) nm, Figure 132 (b). Ces valeurs sont cohérentes avec les données des cellules simple jonction bien que la bicouche SnO_x et ITO_{rec} soit légèrement en dessous des attentes de 26 à 31 nm (20 à 25 nm pour le SnO_x et 6 nm pour l'ITO_{rec}). Le SnO_x et l'ITO_{rec} sont mesurés ensemble car il est compliqué de discerner leur interface avec un détecteur champ clair. Des petits points blanc et noir sont présents sur la PK WBG Figure 132 (b). Cette morphologie n'est pas intrinsèque à la PK mais vient de la technique d'amincissement des lames TEM par FIB. Une zone de la PK NBG est plus foncée que la majorité de la couche, Figure 132 (c). Par analyse EDX, cette zone est identifiée comme étant plus riche en Sn et I, et déficitaire en Pb, Figure annexe 72. De plus, cette zone est polycristalline et a résisté à l'amincissement de la lame TEM, Figure 132 (d). Il est donc possible que ce soit une phase de PK inorganique pure Sn comme le CsSnI₃, un composé dérivé d'une dégradation de la PK comme le SnI₄ ou une non conversion de la PK comme du SnI₂. Dans tous les cas, cette ségrégation chimique n'est pas souhaitable pour le dispositif car elle peut limiter le transport des charges, la photogénération, créer des instabilités, etc.

Les couches de C₆₀, SnO_x, ITO_{rec} et PEDOT:PSS sont amorphes, Figure annexe 73. L'ITO sur verre et la PK WBG sont polycristallines, Figure annexe 74 (a). Les cristallites de la PK WBG sont de l'ordre de 10 nm et la distance interatomique est d'environ 7,6 Å, Figure annexe 74 (b). Les images de diffraction par SAED confirment les natures cristallines de l'ITO et de la PK WBG et la nature amorphe de la PK NBG, Figure annexe 75 (a), (b) et (c). Mais comme montré Figure 132 (d), certains grains de PK NBG sont polycristallins Figure annexe 75 (d). A noter que la préparation des lames TEM est responsable de l'amorphisation de la PK NBG. Pour s'affranchir de ces phénomènes, il est possible de faire du cryo-FIB, c'est-à-dire du FIB à très

basse température (-170 °C) pour limiter le budget thermique lors des ablations ioniques. En utilisant cette technique, la nature polycristalline de la couche de PK NBG est retrouvée, Figure annexe 76.

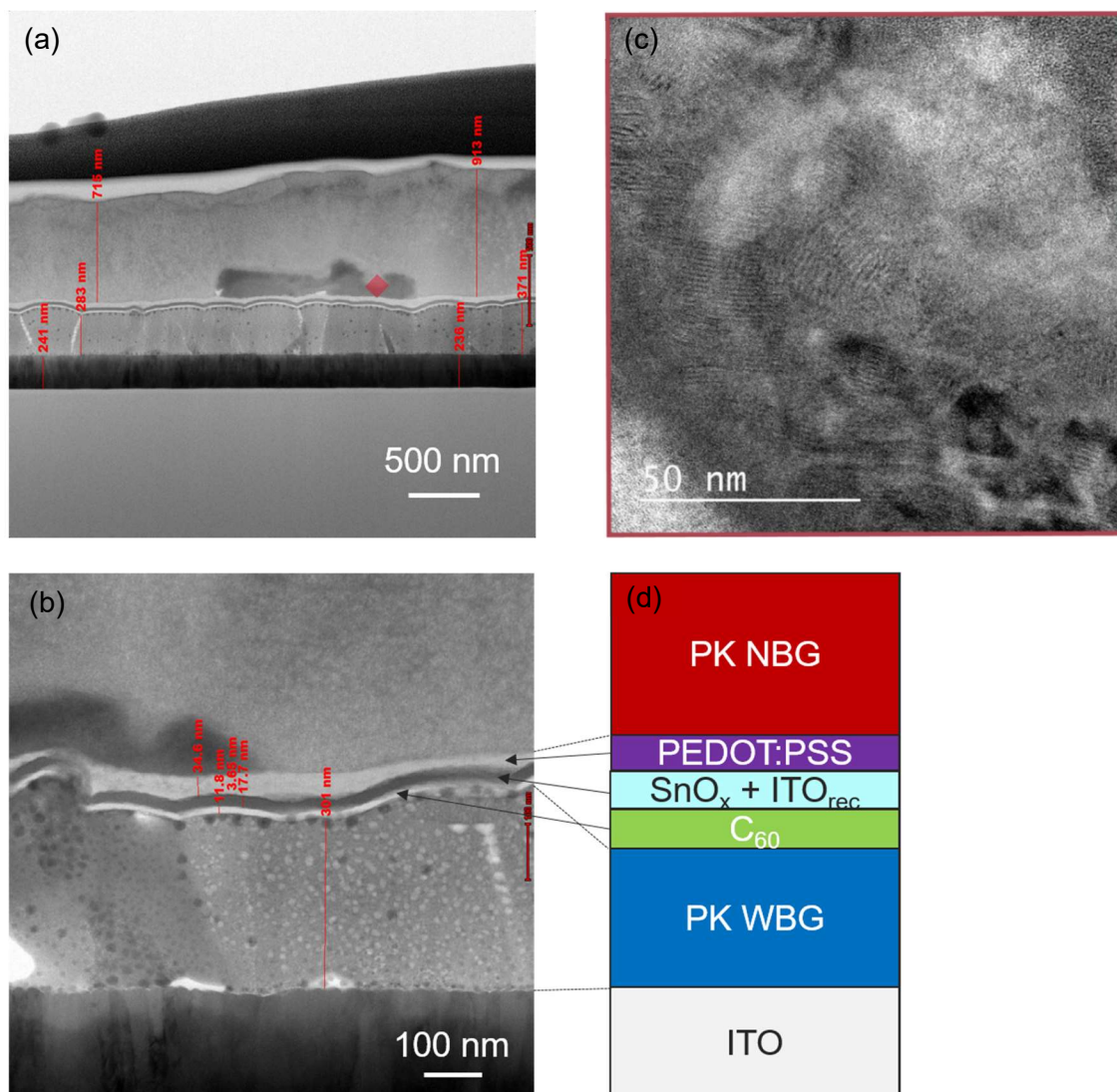


Figure 132 – Images TEM d’une cellule tandem PK/PK en coupe. (a) Coupe complète de la cellule et (b) zoom sur la PK WBG et la RJ avec annotations des épaisseurs. (c) Zoom du carré rouge de l’image (a). (d) Schéma des couches visibles sur l’image (b).

Pour différencier les interfaces dans la RJ, les profils EDX sont regardés, Figure 133. De cette manière, l’interface $\text{SnO}_x/\text{ITO}_{\text{rec}}$ peut être identifiée en suivant le profil de l’indium (In). La couche d’ ITO_{rec} fait d’environ 6 nm d’épaisseur, soit égale à la valeur de consigne lors du dépôt de la couche par PVD. Une seconde propriété de cette RJ importante à noter est la présence de Sn dans la couche de C_{60} . Cela signifie que lors du dépôt de SnO_x par ALD, le Sn diffuse dans la couche de C_{60} , voir même dans la couche de PK WBG si le C_{60} est trop fin. La conséquence de cette propriété est détaillée partie IV.3.3.

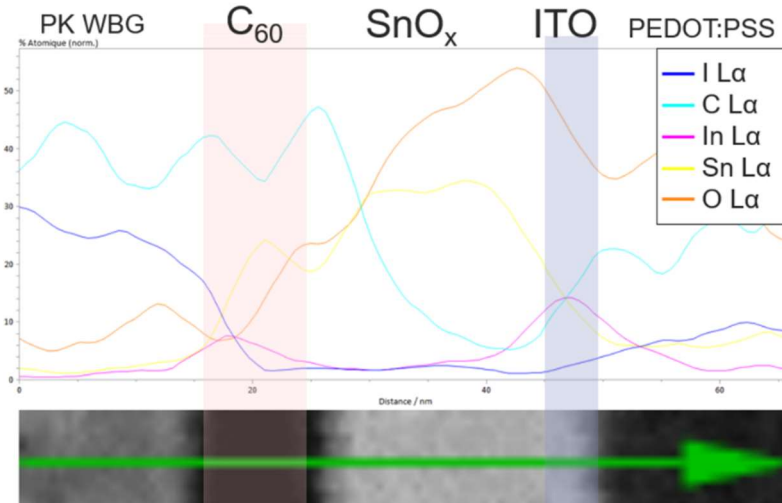


Figure 133 – Profils EDX de la jonction de recombinaison d’une cellule tandem PK/PK corrélés à une image TEM.

Les épaisseurs et la cristallinité des couches de la cellule tandem PK/PK sont désormais connues. De plus, le TEM a permis d’identifier l’inhomogénéité de la PK NBG ainsi que la diffusion du Sn dans la couche de C_{60} .

IV.3.2. Optimisation de l’épaisseur de l’ITO_{rec}

Précédemment, l’ITO_{rec} a été identifié comme la couche recombinaison de la RJ. Son épaisseur influe sur la conductivité de la couche, sa transparence, son potentiel de surface, etc. [363]. L’épaisseur de l’ITO_{rec} peut aussi influencer les courants de fuites de la cellule [115]. Il est donc important d’optimiser ce paramètre.

La vitesse du plateau lors du dépôt PVD permet de contrôler l’épaisseur déposée à puissance constante de 500 W, voir II.1.5, Tableau 7. Le principe revient à laisser les échantillons plus longtemps dans la chambre de PVD mais le temps de dépôt n’est pas un paramètre fixé de la recette. De plus, les correspondances trouvées Tableau 7 sont imprécises à faible vitesse de plateau. Par conséquent, les données sont affichées en fonction de la vitesse du plateau plutôt que l’épaisseur ou le temps de dépôt. Le raccourci : « variation de la vitesse du plateau égale changement d’épaisseur » sera fait par la suite.

Vitesse plateau (mm/s)	1	2,5	10,5	21
Epaisseur attendue (rel. 6 nm) (nm)	126	50	12	-
Epaisseur mesurée (nm)	?	30 - 40	12	6

Tableau 7 – Correspondance vitesse du plateau de PVD avec l’épaisseur d’ITO_{rec} déposée. Les valeurs attendues considèrent une corrélation linéaire entre vitesse du plateau et épaisseur en prenant comme référence 21 mm/s pour 6 nm. Les valeurs mesurées sont obtenues par modélisation ellipsométrique de couche cSi/ITO_{rec}. Le modèle ellipsométrique n’était pas adapté aux épaisseurs des couches pour les vitesses de 1 mm/s et 2,5 mm/s, c’est pourquoi il n’a pas été possible d’obtenir une valeur précise de l’épaisseur.

Les paramètres PV montrent une baisse de 1580 mV à 1220 mV de la V_{oc} et de 48 % à 37 % pour le FF, une augmentation de 11,9 mA/cm² à 20,3 mA/cm² du J_{sc} , lorsque l'ITO_{rec} diminue en épaisseur, Figure 134. Les meilleures performances sont obtenues avec 2,5 mm/s de vitesse de plateau. La V_{oc} baisse lorsque la vitesse du plateau diminue car : (i) la PK WBG se dégrade en fonction du temps d'exposition dans la chambre à cause de l'exposition au plasma d'ITO, voir IV.3.3 et (ii) la conduction latérale augmente et les défauts présents en dehors de la cellule (définie par l'électrode d'Ag) vont contribuer aux pertes. De plus, les valeurs de J_{sc} de 17 mA/cm² et plus sont supérieures aux valeurs de J_{sc} des meilleures cellules tandem de la littérature alors que les énergies de bande interdite des absorbeurs sont similaires [364]. Il y a donc une erreur sur la mesure des cellules. Les mesures sont réalisées avec un masque plus large que la taille des électrodes d'argent alors que la couche d'ITO_{rec} déposée sur toute la surface possède une forte conduction latérale. Ainsi, l'aire utilisée pour la cellule n'est pas l'aire réelle de collecte des charges et donc les valeurs de J_{sc} et de P_{mpp} sont surestimées. L'augmentation de J_{sc} et la diminution du FF traduisent l'augmentation de la conductivité latérale des couches d'ITO_{rec} lorsque son épaisseur augmente. Par ailleurs, les courbes JV montrent la diminution de R_{sh} avec l'augmentation de l'épaisseur d'ITO_{rec}, signe de la collecte des charges photogénérées en dehors de la cellule, Figure annexe 77.

Au final, il est préférable de se placer à 21 mm/s de vitesse du plateau, soit 6 nm d'ITO_{rec} pour limiter les pertes de V_{oc} et la conduction latérale. Par la suite, les cellules sont réalisées à 6 ou 12 nm d'ITO_{rec}, la valeur n'ayant pas été définie avant certaines expériences.

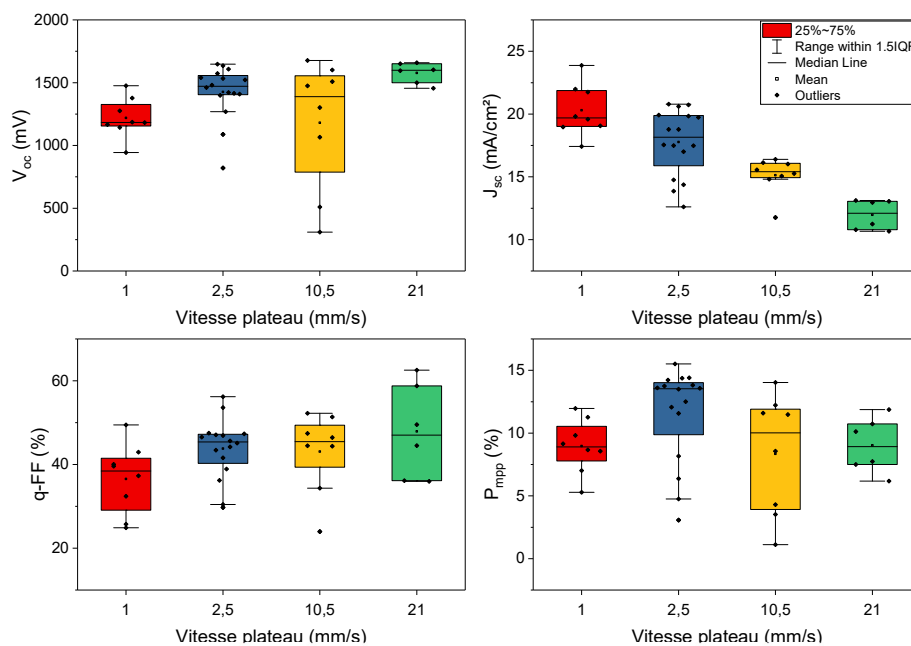


Figure 134 – Paramètres PV de cellules tandem PK/PK pour différentes vitesses de plateau lors du dépôt PVD. Les valeurs sont extraites des paramètres suivis. Un masque couvrant la moitié du substrat est utilisé pour ne pas éclairer la seconde cellule lors des mesures.

IV.3.3. Impacts des procédés de fabrication de la jonction de recombinaison et des couches supérieures sur la pérovskite grand gap

Cette partie aborde l'impact des procédés de fabrication sur la PK WBG (notamment sur sa V_{oc}) lors des dépôts de la RJ et de la sous-cellule NBG. Les contraintes que la PK WBG subit

lors de la fabrication des couches, peuvent être listées pour identifier les étapes critiques de la fabrication, Tableau 8.

Couche	Procédé	T (°C)	Durée	Contraintes additionnelles	Ref
SnO _x	ALD	90	5 h	Diffusion du Sn	[149], [150]
ITO _{rec}	PVD	?	5'	Exposition plasma + dégâts d'impact	[115], [269]
PEDOT:PSS	Tournette	180	10'	Solvants + Acidité	[249], [253], [365]
PK NBG	Tournette	100	45'	Solvants (PK ou antisolvants)	[365]

Tableau 8 – Récapitulatif des budgets thermiques et contraintes que subit l'empilement lors du dépôt d'une nouvelle couche. Les références sont relatives à la contrainte.

L'exposition de la PK WBG aux solvants est la contrainte la plus critique. Si la couche est exposée aux solvants du PEDOT:PSS, soit l'eau déminéralisée (EDI), alors la PK WBG se décompose en PbI₂ et a une apparence jaune vif. Dans une moindre mesure, si une faible quantité de solvants traverse, des formes blanchâtres sont visibles sur les échantillons et se corrélient directement avec des pertes importantes sur la V_{oc} et le FF, Figure annexe 78. Cette hypothèse est confirmée par le changement de morphologie de la PK WBG suite à la pénétration des solvants, Figure 135. Les grains ne sont plus joints et ont une forme plus allongée, voire en aiguille. Cette apparence correspond au composé PbI₂.

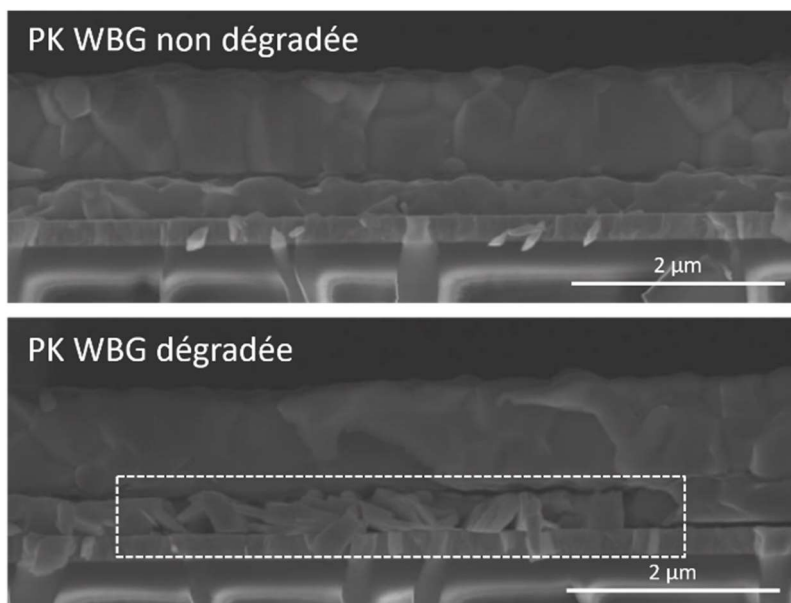


Figure 135 – Images MEB en coupe d'échantillon de cellule tandem PK/PK avec ou sans dégradation de la PK WBG par solvant.

Malgré la couche de SnO_x par ALD, certains échantillons sont quand même dégradés par les solvants. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Le premier est lié à la manipulation des échantillons. Bien qu'une attention particulière soit portée à la fabrication des cellules, des rayures se forment inévitablement suite à leur manipulation lors de la fabrication.

Les zones rayées peuvent être des points d'entrées des solvants qui diffusent ensuite à travers les couches inférieures au SnO_x et dégradent la PK WBG. Par ailleurs, en dehors de la zone où le C₆₀ est déposé, le SnO_x croit différemment et n'est pas suffisamment barrière au solvant, Figure 136. Le solvant peut ainsi s'infiltrer par les bords de l'échantillon, là où le SnO_x est déposé directement sur la PK WBG, et diffuser vers le centre du substrat. Pour limiter ce phénomène, un masque d'évaporation de C₆₀ couvrant la quasi-totalité du substrat est utilisé, Figure 136. Par la suite, développer une couche de SnO_x sur PK WBG dense permettrait de limiter d'autant plus les dégradations liées aux solvants.



Figure 136 - Photo d'un échantillon V/ITO/2PACz/PK WBG/C₆₀/SnO_x/ITO_{rec}/PEDOT:PSS. La zone marron définit le masque de C₆₀, les rectangles plus foncés à l'intérieur de cette zone définissent l'ITO_{rec}. Le SnO_x est déposé sur toute la surface. Les zones jaunes correspondent à la PK décomposée en Pbl₂.

L'impact de l'acidité du PEDOT:PSS sur la dégradation de l'ITO_{rec} est regardé à l'aide de la rugosité de surface des échantillons : V/ITO/ITO_{rec}, V/ITO/ITO_{rec}/PEDOT:PSS et V/ITO/ITO_{rec} nettoyé du PEDOT:PSS avec de l'EDI. De cette manière, s'il y a une attaque chimique de la surface suite à l'acidité du PEDOT:PSS, la rugosité de surface de l'ITO_{rec} avant dépôt du PEDOT:PSS sera plus élevée qu'après nettoyage du PEDOT:PSS en surface. Les courbes sont présentées Figure annexe 79 et les valeurs de rugosité de surface sont présentées Tableau 9.

Condition	Ra (nm)	ΔRa (nm)	Rp (nm)	ΔRp (nm)
ITO _{rec}	6,4	0,8	8,0	1,3
ITO _{rec} /PEDOT:PSS	3,9	2,8	4,7	3,3
ITO _{rec} nettoyé	4,9	2,3	6,8	1,8

Tableau 9 – Valeurs moyennes de la rugosité arithmétique (Ra) et de l'écart quadratique moyen (Rp) pour les trois conditions de la Figure annexe 79.

La rugosité des échantillons avec PEDOT:PSS est plus faible que sans car le PEDOT:PSS est déposé à la tournette ce qui lisse la surface. Après le nettoyage du PEDOT:PSS en plongeant les échantillons dans un bain à ultrasons à l'EDI pendant 15 minutes, la rugosité est plus faible que les échantillons après PVD. La surface de l'ITO_{rec} s'est ainsi légèrement érodée avec le PEDOT:PSS. Cette interprétation exclut la possibilité d'un reste de PEDOT:PSS non nettoyé en surface. Néanmoins, ce phénomène semble limité car les incertitudes se recourent.

L'influence de l'acidité du PEDOT:PSS sur les performances de la cellule tandem est testé en comparant le PEDOT:PSS à une solution de PEDOT:PSS moins acide. Pour cela, la solution

initiale est diluée avec du méthanol (MeOH) à un ratio 1:1. Le MeOH permet aussi d'améliorer l'homogénéité de la couche de PEDOT:PSS et d'améliorer sa conductivité [366], [367]. Les résultats ne montrent pas de variation significative avec le PEDOT:PSS dilué au MeOH, Figure annexe 80. Ainsi, l'acidité du PEDOT:PSS a peu d'influence sur les performances de la cellule ou alors l'acidité du PEDOT:PSS dilué au MeOH est toujours trop élevée.

L'impact thermique lors du recuit du PEDOT:PSS est ensuite regardé. Un recuit à 180 °C pendant 10 min est comparé à une condition à 130 °C pendant 10 min. Pour cette expérience, les cellules tandem ont l'architecture présentée Figure 137. A noter que l'ITO_{rec} fait 50 nm d'épaisseur car la série a aussi été utilisée pour l'expérience Figure 134. Les résultats montrent une augmentation de la V_{oc} moyenne de 1380 mV à 1480 mV lorsque le recuit du PEDOT:PSS passe de 180 °C à 130 °C, Figure 137. J_{sc} et FF ne varient pas significativement et comme les mesures ne sont pas masquées les valeurs sont surestimées pour le J_{sc} et sous-estimées pour le FF, voir IV.3.2.

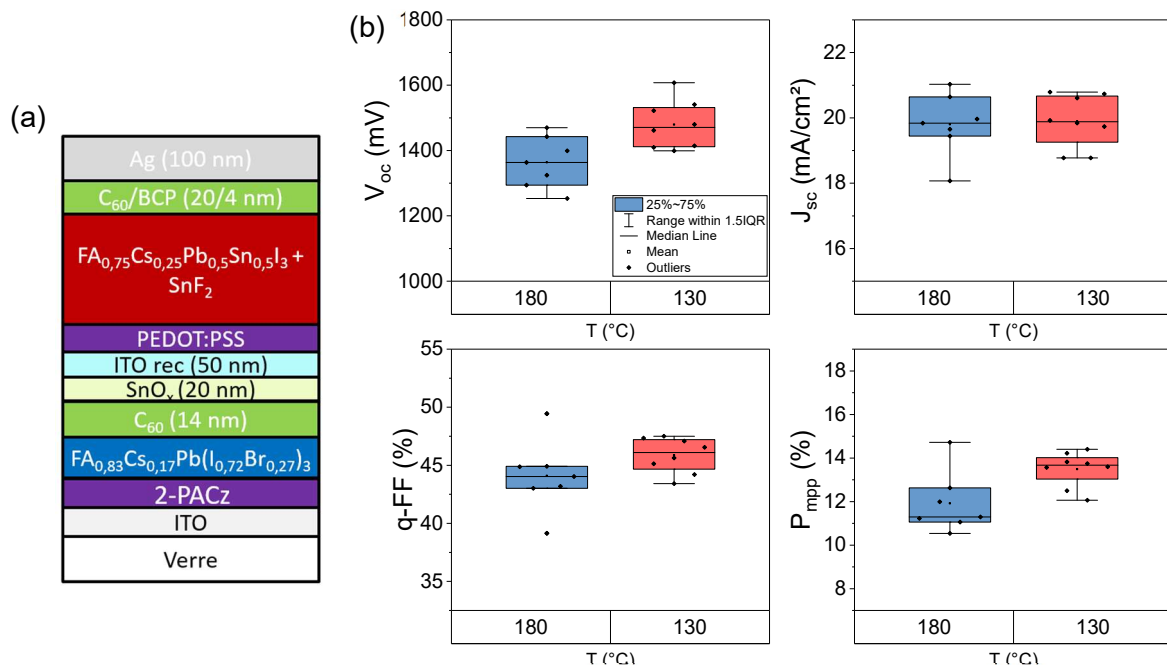


Figure 137 – (a) Schéma de l'architecture tandem de l'expérience où le temps de recuit du PEDOT:PSS varie et (b) paramètres PV associés. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

Les mesures LED IR à $I = 0$ A permettent de déterminer l'origine des pertes en V_{oc} des cellules tandem, voir II.2.1.1. La V_{oc} sous LED IR (proche de la V_{oc} de la PK NBG) reste plus ou moins constante un peu au-dessus de 600 mV, Figure 138 (a). La V_{oc} de la sous-cellule WBG, V_{oc}^{WBG*} , est estimée en soustrayant la $V_{oc}^{LED IR}$ à la V_{oc} tandem. Sur la Figure 138 (b), la V_{oc}^{WBG*} diminue de 50 mV lorsque la température de recuit du PEDOT:PSS augmente à 180 °C, ce qui explique une partie des pertes observées en cellule tandem Figure 137.

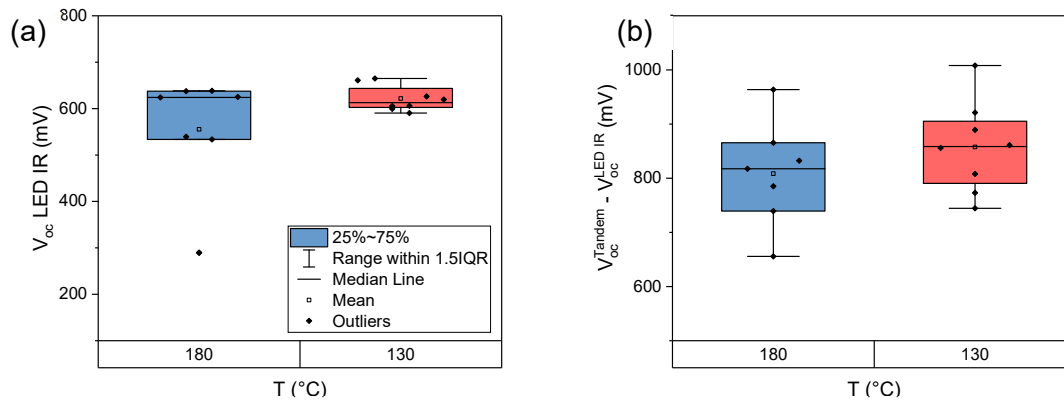


Figure 138 – (a) V_{oc} des cellules tandem éclairées sous LED IR et (b) la différence avec la V_{oc} tandem pour différentes températures de recuit du PEDOT:PSS. La différence de V_{oc} en ordonnée de la figure (b) est assimilée à la V_{oc} de la PK WBG, $V_{oc}^{WBG^*}$.

Globalement, les $V_{oc}^{WBG^*}$ sont très en-dessous des valeurs de 1100 à 1200 mV mesurées en cellule simple jonction WBG, IV.2. Pour cette raison, des cellules simple jonction WBG sont réalisées avec l'ajout des couches de la jonction de recombinaison sur l'ETL et les traitements thermiques des couches supérieures (recuits PEDOT:PSS à 130 ou 180 °C et recuit PK NBG à 100 °C). L'argent est déposé ensuite, Figure 139 (a). Il n'y a pas l'influence des solvants et les paramètres PV de la sous-cellule WBG peuvent être mesurés directement. Les V_{oc} des sous-cellules WBG ont des valeurs similaires entre conditions, Figure 139 (b). La V_{oc}^{WBG} de 892 mV pour la condition 180 °C est supérieure à la $V_{oc}^{WBG^*}$ calculée par LED IR de 808 mV, Figure 138 (b). Ainsi, le recuit thermique du PEDOT:PSS ne semble pas influencer directement la V_{oc} de la PK WBG. Par conséquent, l'origine de la baisse de $V_{oc}^{WBG^*}$ à plus haute température de recuit du PEDOT:PSS est attribuée à la présence des solvants qui lors du recuit aurait une dynamique d'évaporation défavorable comparé à la condition à 130 °C. Par précaution pour la suite, les recuits thermiques du PEDOT:PSS seront fixé à 130 °C.

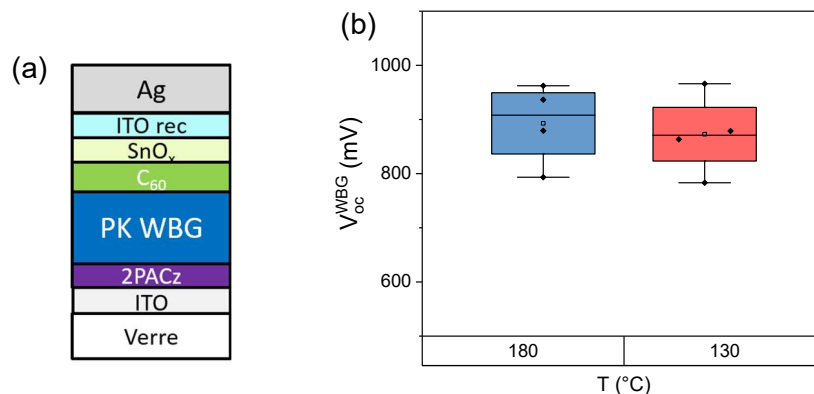


Figure 139 – (a) Schéma d'une cellule simple jonction WBG avec RJ sur l'ETL et (b) V_{oc} correspondantes.

L'influence du temps de dépôt dans la chambre de PVD est ensuite étudiée. Le temps de dépôt varie avec la vitesse du plateau comme expliquée dans la partie IV.3.2. Dans l'expérience suivante les temps de dépôts sont approximativement de 10 min et 20 min ce qui correspond à des vitesses de plateau de 2,5 mm/s et 1 mm/s. Par extrapolation linéaire du Tableau 7, les épaisseurs d'ITO_{rec} sont d'environ 50 et 100 nm. Les cellules tandem montrent une baisse de V_{oc} de 1480 mV à 1220 mV et de FF de 46 % à 37 % lorsque le temps dans la chambre de PVD augmente, Figure 140. De même qu'auparavant, les cellules sont non masquées et présentent des J_{sc} surestimés.

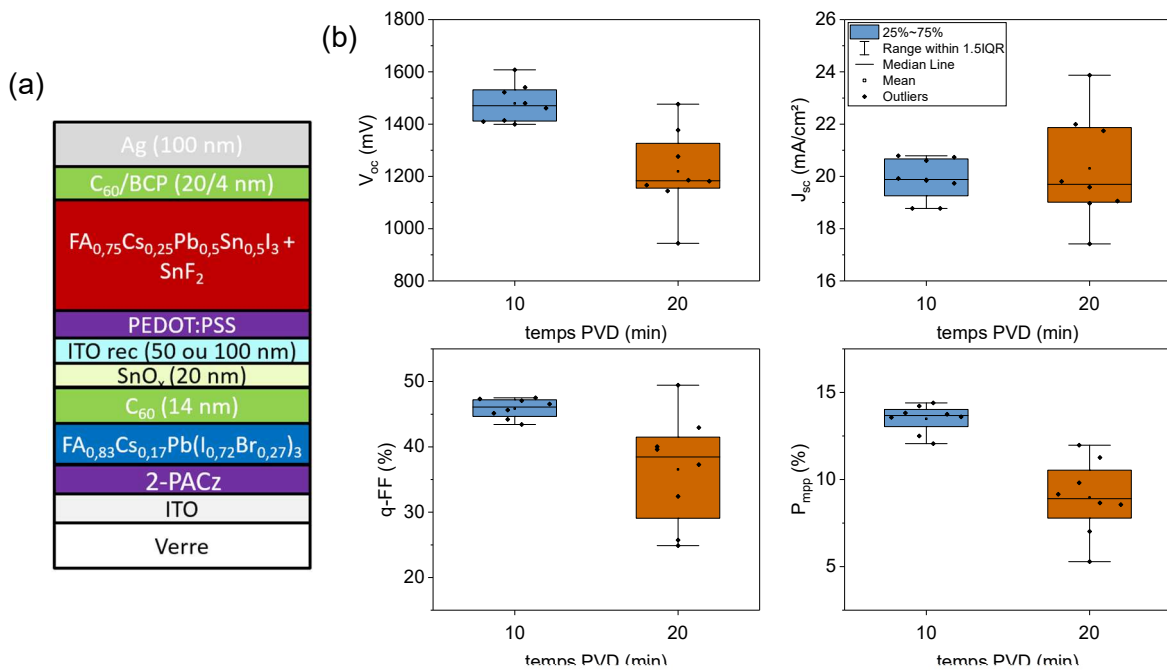


Figure 140 - Schéma de l'architecture tandem de l'expérience où le temps de dépôt dans la chambre PVD varie et (b) paramètres PV associés. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

Les mesures LED IR montrent une dégradation de la $V_{oc}^{LED\ IR}$ moyenne de 80 mV et une dégradation de la $V_{oc}^{WBG^*}$ moyenne de 180 mV lorsque le temps PVD augmente, Figure 141 (a) et (b). Les deux sous-cellules sont donc impactées par l'augmentation du temps de PVD. Pour la sous-cellule WBG, l'exposition de la PK au plasma ainsi que les dégâts d'impact des ions en surface peuvent être la raison des pertes de V_{oc} observées. Par ailleurs, les cellules simple jonction WBG équivalentes aux sous-cellules WBG montrent la même tendance sur la V_{oc} , soit une perte de 200 mV en moyenne, Figure 141 (c). Pour la sous-cellule NBG, comme elle est déposée après l'étape d'ITO_{rec}, les pertes de $V_{oc}^{LED\ IR}$ proviennent probablement de défauts créés dans la jonction de recombinaison. Le temps de dépôt dans la chambre PVD est donc un paramètre impactant les performances des cellules tandem PK/PK, notamment la V_{oc} de la sous-cellule WBG. Ce résultat conforte le choix d'un ITO_{rec} fin de 6 nm (dépôt rapide) fait dans la partie IV.3.2.

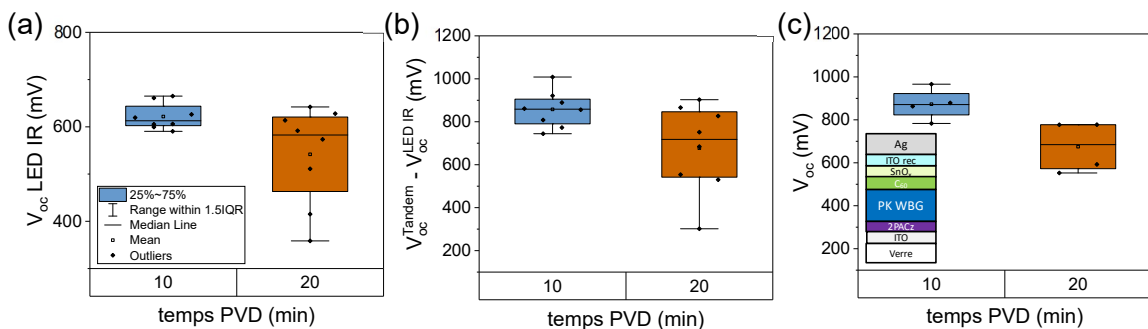


Figure 141 – (a) V_{oc} des cellules tandem éclairées sous LED IR et (b) la différence avec la V_{oc} tandem pour différents temps dans la chambre de PVD. La différence de V_{oc} en ordonnée de la figure (b) est assimilée à la V_{oc} de la PK WBG, $V_{oc}^{WBG^*}$. (c) V_{oc} correspondant à une cellule simple jonction WBG avec RJ sur l'ETL ayant subi les traitements thermiques d'une cellule tandem PK/PK pour deux temps dans la chambre de PVD.

La prochaine expérience compare deux conditions de puissance utilisées lors du dépôt d'ITO_{rec} dans la chambre de PVD. La variation de puissance de 500 W à 2500 W permet de varier l'énergie d'éjection des ions de la cible d'ITO et donc leurs dégâts d'impact en surface de l'échantillon. Les échantillons avec la condition à 500 W restent 1,6 fois plus longtemps dans la chambre PVD pour limiter la différence d'épaisseur entre les deux conditions car l'augmentation de la puissance augmente la vitesse de dépôt. Les épaisseurs d'ITO_{rec} entre les échantillons sont approximativement de 12 nm pour 500 W et 30 nm pour 2500 W.

Les résultats PV montrent une diminution de la V_{oc} moyenne de 1580 mV à 1200 mV, une augmentation du J_{sc} moyen de 10,7 mA/cm² à 11,4 mA/cm² ainsi qu'une augmentation de la dispersion lorsque la puissance augmente, Figure 142. Le J_{sc} augmente car les couches d'ITO sont généralement plus conductrices à plus forte puissance et que l'épaisseur est plus élevée, il est donc possible que la collecte des charges soit plus efficace¹¹. Les pertes sur la V_{oc} proviennent de la sous-cellule PK WBG, Figure annexe 81. Le temps d'exposition du procédé à 500 W est 1,6 fois plus long que le procédé à 2500 W et pourtant les pertes sont sur le procédé le plus court. Cette observation montre que le temps dans la chambre PVD impacte moins que la puissance utilisée. Premièrement, les pertes peuvent être directement dues aux dégâts d'impact des ions. Par exemple, les ions pourraient induire des contraintes sur l'empilement, créer des interstitiels, augmenter le désordre énergétique, etc. Deuxièmement, les ions peuvent possiblement endommager la structure de la couche de SnO_x et la fragiliser par endroit. Ainsi, lors des étapes de tournette, les solvants pourraient s'infiltrer plus facilement.

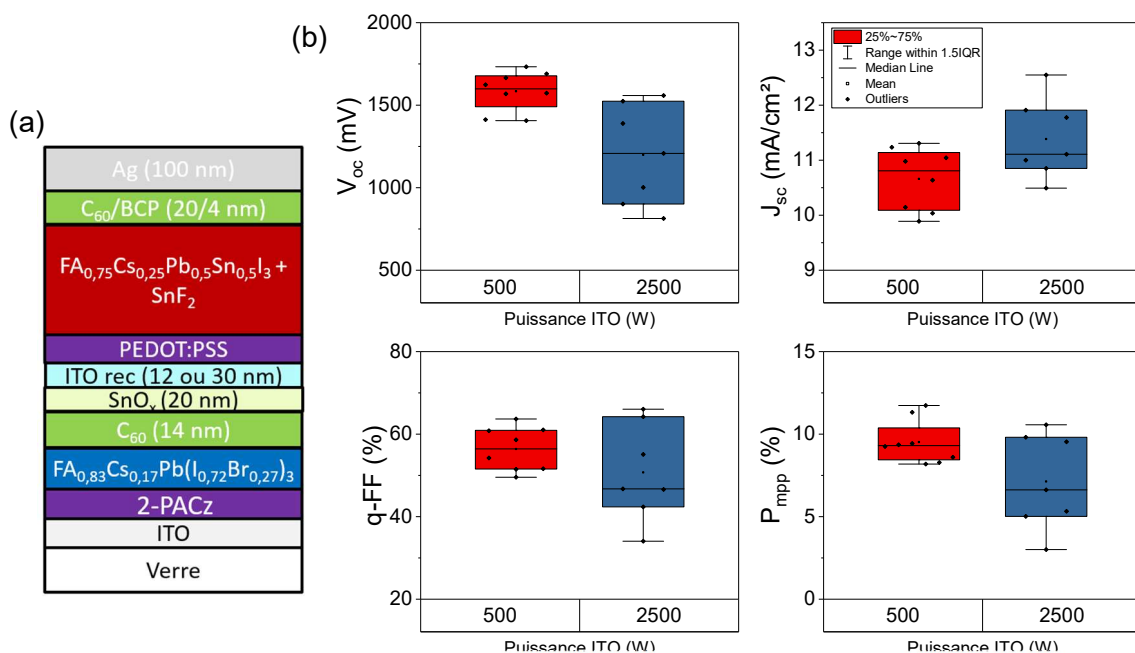


Figure 142 – (a) Architecture d'une cellule tandem avec variation de la puissance lors du dépôt PVD de l'ITO_{rec} et (b) paramètres PV associés. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. Un masque de 18 mm² est utilisé pour mesurer les cellules.

Pour différencier ces phénomènes, les courbes JV des sous-cellules simple jonction WBG avec RJ sont tracées, Figure 143. Mis à part les trois cellules non fonctionnelles, il y a une

¹¹ Contrairement aux expériences précédentes, les cellules sont masquées et il n'y a donc pas de surestimation du courant lorsque l'épaisseur de l'ITO_{rec} augmente, voir IV.3.2.

grande similarité des courbes entre les différentes conditions. Ainsi, la piste d'une dégradation directe des cellules face aux dégâts d'impact est exclue. Les pertes de V_{oc} observées en cellule tandem sur la Figure 142 (b) proviennent donc d'une combinaison de la dégradation de surface du SnO_x face aux bombardements ioniques et de l'infiltration des solvants lors des étapes suivant la PVD.

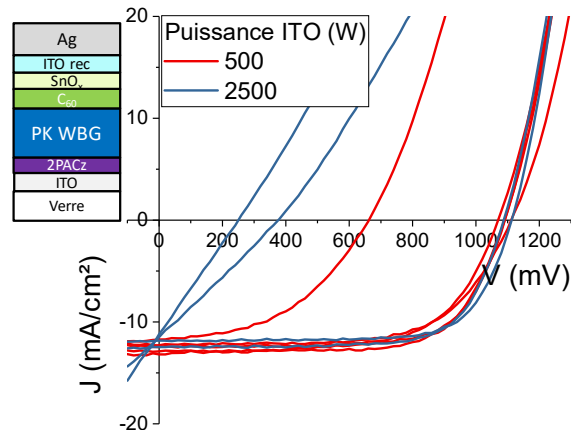


Figure 143 – Courbes JV des cellules simple jonction WBG avec RJ sur l'ETL et ayant subi les traitements thermiques de la cellule tandem pour deux conditions de puissance lors du dépôt PVD.

Enfin, une dernière expérience sonde l'influence de la diffusion de l'étain dans la couche de C_{60} . Elle consiste à réaliser deux conditions avec des épaisseurs de C_{60} de 10 et 20 nm pour l'ETL de la PK WBG, Figure 144 (a). Les cellules tandem montrent une augmentation de la V_{oc} moyenne à 1740 mV, du q-FF moyen à 65 % et donc le P_{mpp} moyen à 11,9 % lorsque l'épaisseur de C_{60} sur la PK WBG passe à 20 nm, Figure 144 (b). Le J_{sc} ne bouge pas et vaut 10,5 mA/cm².

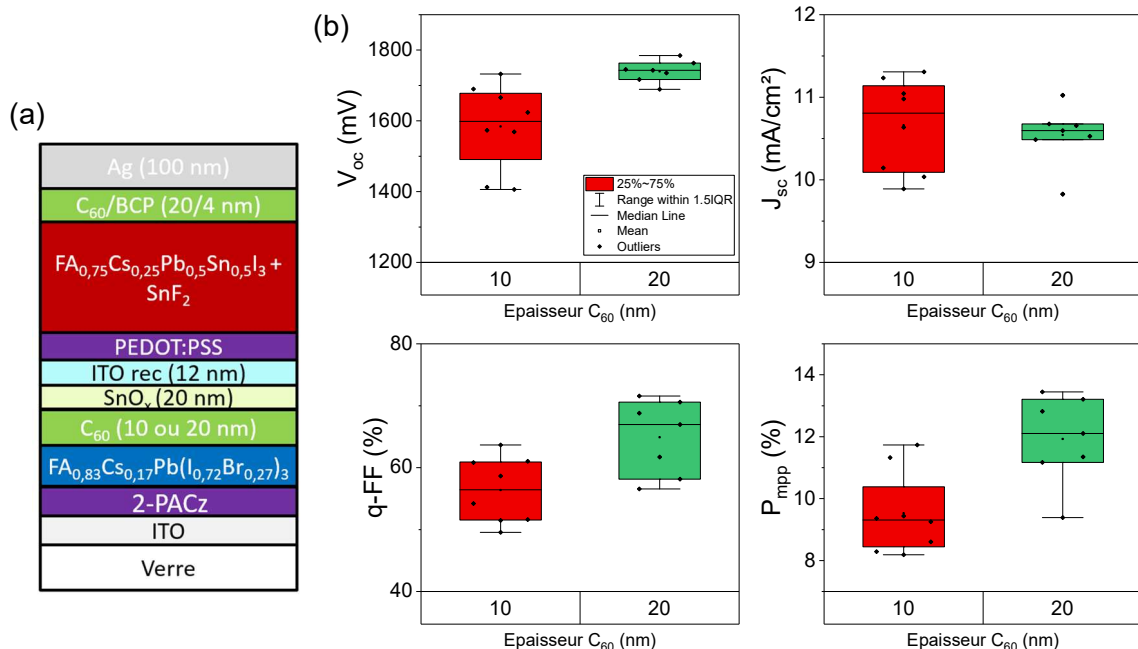


Figure 144 – (a) Architecture d'une cellule tandem avec variation de l'épaisseur de C_{60} et (b) paramètres PV associés. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. Un masque de 18 mm² est utilisé pour mesurer les cellules.

Les mesures EQE donnent $11,4 \text{ mA/cm}^2$, soit des valeurs légèrement supérieures aux mesures JV, Figure 145 (a). De plus, le C_{60} de 20 nm permet de réduire la dispersion des cellules. Les mesures par LED IR montrent que l'augmentation de la V_{oc} de la cellule tandem provient de l'amélioration de la V_{oc} de la PK WBG, Figure annexe 81. Cette amélioration est aussi visible sur les cellules simple jonction WBG avec RJ, Figure 145 (b). L'amélioration des performances avec un C_{60} plus épais est attribuée à une diffusion moins profonde du Sn dans la couche de C_{60} , Figure 133. Il y aurait ainsi moins de défauts à l'interface PK/ C_{60} et le C_{60} collecterait plus efficacement les charges.

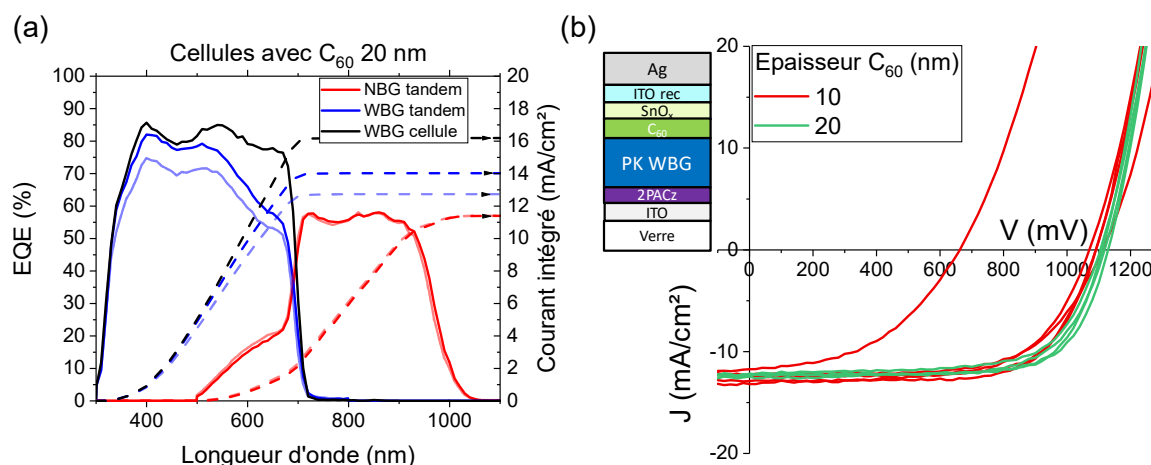


Figure 145 – (a) Courbes EQE et courant intégré pour des cellules tandem avec 20 nm de C_{60} sur la PK WBG. La courbe noire est l'EQE d'une cellule simple jonction WBG. (b) Courbes JV des cellules simple jonction WBG avec RJ sur l'ETL et ayant subi les traitements thermiques de la cellule tandem pour deux conditions d'épaisseur de C_{60} sur la PK WBG.

L'influence du budget thermique lors de l'ALD n'a pas été étudiée faute de temps. Néanmoins, dans un intérêt de réduction du temps de fabrication et d'apport énergétique dans la PK WBG, il a été diminué en réduisant le temps de procédé pour les expériences parties IV.4.3 et IV.4.4 entre 1h30 et 2 h¹². De même, l'influence de l'étape de fabrication de la PK NBG n'a pas été étudiée mais les contraintes sont similaires voire plus légères que l'étape de PEDOT:PSS (température de recuit plus faible). Ainsi, si l'empilement ne se dégrade pas lors du PEDOT:PSS, il est considéré qu'il ne se dégrade pas non plus lors de l'étape de la PK NBG.

En conclusion de cette analyse de pertes, les étapes et/ou paramètres critiques pour le bon fonctionnement des cellules tandem PK/PK sont :

- Le dépôt du SnO_x et sa croissance en surface. Un ajustement du masque d'évaporation et une augmentation de l'épaisseur du C_{60} ont permis de réduire les pertes de V_{oc} des cellules tandem et d'améliorer leur reproductibilité.
- La puissance de la cible d'ITO_{rec}. Désormais, la puissance est fixée à 500 W.
- Le temps dans la chambre de PVD. Pour réduire au maximum ce temps, la vitesse du plateau est fixée à 21 mm/s, soit une épaisseur équivalente de 6 nm. Les dépôts se font ainsi en une minute environ.

¹² Cette réduction de temps de procédé a nécessité un changement de la recette ALD ce qui peut avoir un impact sur les propriétés de la couche de SnO_x par la suite (densité, défauts, niveaux énergétiques, épaisseur, ...).

- L'infiltration des solvants lors du dépôt de PEDOT:PSS. Les améliorations possibles dépendent des propriétés barrières des couches sous-jacentes et ont déjà été listées.

Pour de futures optimisations, la couche de SnO_x par ALD doit être étudiée plus en profondeur car elle est la clé pour un bon assemblage des sous-cellules d'un point de vue électrique, optique et mécanique. A noter, que l'équipement actuellement utilisé au laboratoire pourrait être un facteur limitant car (i) il se situe en dehors des boîtes à gants donc les échantillons sont exposés à un environnement non contrôlé pendant une durée variable et (ii) la chambre est volumineuse ce qui implique des temps importants de dépôts (temps de pompage plus longs) et donc un budget thermique plus important sur les cellules. Vis-à-vis de la croissance du SnO_x sur le C_{60} , il a été montré qu'en utilisant un traitement ozone en surface du C_{60} , les fullerènes s'ouvrent et permettent un greffage efficace du SnO_x [149]. Il est aussi possible d'ajouter une couche de PEIE en surface du C_{60} pour les mêmes raisons [150]. Ces solutions ne sont pas explorées dans cette thèse mais à envisager pour le futur de la technologie au laboratoire.

IV.4. Optimisations des cellules solaires tandem

Cette dernière partie aborde les différentes optimisations des cellules tandem. Elles sont généralement étudiées préalablement en simple jonction car les caractérisations et la compréhension des phénomènes sont plus simples. Dans la littérature, les optimisations visent principalement les interfaces entre la PK et les couches de transport, le volume des PK, l'équilibrage des courants et la jonction de recombinaison, voir I.2.6. Les deux derniers points ont été abordés précédemment dans les parties IV.1 et IV.3. Ainsi, il n'y aura pas d'optimisation supplémentaire sur la jonction de recombinaison. L'architecture des cellules est détaillée pour chaque expérience car il peut y avoir quelques légers changements d'une expérience à l'autre, voir IV.3.1. La plupart des cellules sont mesurées avec un masque lors de la mesure JV. Les problématiques et intérêts liés à l'utilisation de ce masque sont détaillés dans la partie Annexe 4.4.1.

Par la suite, le TCO, le HTL de la PK NBG, les additifs de la PK NBG et enfin la passivation de surface des PK sont optimisés.

IV.4.1. Influence de l'électrode transparente conductrice

D'après les simulations, partie IV.1.4, les cellules tandem sont loin de collecter le même nombre de charges et d'être à l'équilibre des courants dans les deux sous-cellules. La sous-cellule NBG est limitante pour le système. Cette propriété a été identifiée par simulation dans la partie IV.1.4 et vérifiée par des mesures EQE, Figure 145 (a). L'origine de ce déséquilibre est la faible absorption de la PK NBG et les absorptions parasites à grandes longueurs d'onde, voir partie IV.1.4.2, Figure 120. Les possibilités pour augmenter l'absorption de la PK NBG sont d'agir sur la PK en elle-même, de modifier l'épaisseur de la PK WBG, son gap énergétique ou bien de réduire les absorptions parasites dans la gamme d'absorption de la PK NBG. Cette étude se focalise sur cette dernière option.

La couche d'ITO sur le verre est la contribution principale de l'absorption parasite comme mis en évidence par les simulations Figure 112 (a), Figure 115 et Figure 120. Ainsi, deux TCO alternatifs sont testés : un FTO commercial et une couche d'IOH fabriquée au laboratoire. Ces deux couches ont montré leur intérêt dans la littérature pour minimiser les pertes par

absorption [115], [246]. Expérimentalement, entre 400 nm et 1000 nm l'absorption : du FTO varie entre 10 % et 15 %, de l'IOH stagne proche de 5 % et de l'ITO augmente progressivement de 5 % à 25 %, Figure 146 (a). Il y a possiblement un gain optique possible avec le FTO car comparé à l'ITO il absorbe plus dans la gamme de longueur d'onde de la PK WBG et moins dans celle de la PK NBG. Le croisement des courbes FTO et ITO se situe à 706 nm, soit très proche de E_g^{WBG} . Il y aurait ainsi un rééquilibrage des courants par le réajustement de l'absorption parasite du TCO. Néanmoins, l'ITO a une transmission plus élevée que le FTO jusqu'à 900 nm car la réflectivité du FTO est globalement plus élevée que celle de l'ITO, Figure 146 (b) et (c). L'IOH montre une très faible absorption sur la gamme sondée et semble très prometteur. La transmission de l'IOH reste plus élevée dans la gamme de longueur d'onde d'absorption de la PK NBG malgré une forte réflectivité. A noter que les échantillons étudiés ici sont des V/TCO et qu'une fois en cellule, des jeux d'interférences vont modifier les courbes analysées précédemment.

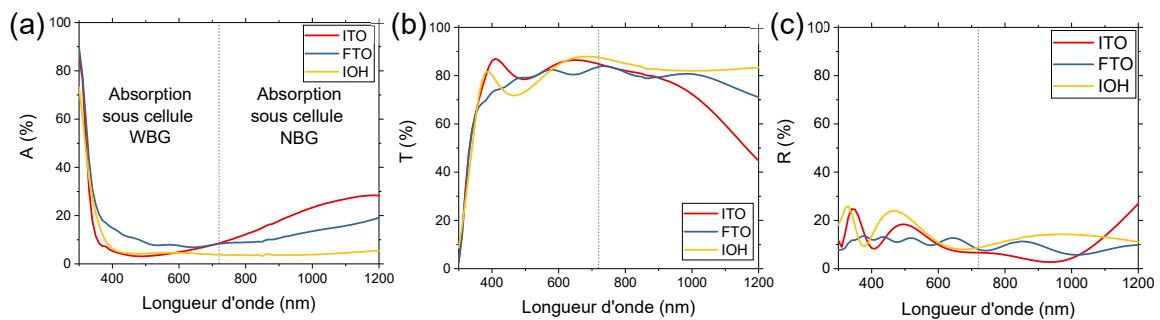


Figure 146 – (a) Absorption, (b) Transmission et (c) Réflectivité des échantillons V/TCO où le TCO est de l'ITO, du FTO ou de l'IOH. La ligne pointillée indique l'énergie de bande interdite de la PK WBG et délimite les plages de longueurs d'onde d'absorption des sous-cellules.

Avant de fabriquer des cellules tandem, quelques tests ont été réalisés en simple jonction NBG. Les résultats montrent un gain faible en J_{sc} de 23,4 mA/cm² à 23,7 mA/cm² et 24,3 mA/cm² mais une dégradation du V_{oc} de 750 mV à 700 mV et 710 mV avec ITO, FTO et IOH respectivement, Figure annexe 84. Au final, les performances des cellules sont très similaires. Il n'y a donc pas de gain optique absolu avec l'un des TCO testés. Dans le cas d'une architecture tandem, les gammes d'absorption des sous-cellules sont limitées et le TCO peut influencer l'équilibrage des courants. De plus, dans une cellule tandem le TCO est en contact avec le 2PACz de la PK WBG et n'a donc pas la même influence d'un point de vue énergétique que dans l'architecture simple jonction NBG, ce qui peut affecter la V_{oc} .

Les résultats PV des cellules tandem montrent un gain de J_{sc} moyen de 12 mA/cm² à 13,2 mA/cm², une diminution du V_{oc} moyen de 1580 mV à 1550 mV et du q-FF moyen de 48 % à 46 % lorsque l'ITO est remplacé par le FTO, Figure 147. Ainsi, les performances augmentent de 9,0 % à 9,8 % en moyenne. Dans le cas de l'IOH, le J_{sc} , V_{oc} , q-FF et P_{mpp} moyen valent 9,9 mA/cm², 1030 mV, 32 % et 3,9 %, ce qui est très nettement en dessous des performances avec ITO. Les cellules montrent une augmentation de la R_s en passant de l'ITO au FTO puis IOH, Figure annexe 85. Les cellules avec IOH présentent aussi de forts courants de fuite, Figure annexe 86. La résistance de transport latérale de l'ITO vaut 7 Ω/□, de l'IOH 30 Ω/□ et celle du FTO 15 Ω/□ en moyenne. L'augmentation de cette résistance ainsi que les courants de fuite sont responsables de la forte diminution du q-FF et de la dispersion des valeurs dans le cas de l'IOH. Les baisses en V_{oc} et J_{sc} sont potentiellement liées à un changement d'énergie de surface, plus de recombinaisons non radiatives et une plus faible extraction des charges à l'interface IOH/2-PACz/PK WBG. Dans le cas du FTO, l'augmentation de la résistance de

transport latérale a peu d'impact sur le q-FF. La faible diminution du V_{oc} provient probablement de la modification d'énergie de surface du FTO. Pour confirmer le comportement observé et l'analyse faite entre ITO et FTO, une seconde expérience a été réalisée. Les résultats montrent des tendances identiques, Figure annexe 87. Les pertes en V_{oc} de 1710 mV avec ITO à 1620 mV avec FTO, sont toutefois plus élevées dans la seconde expérience.

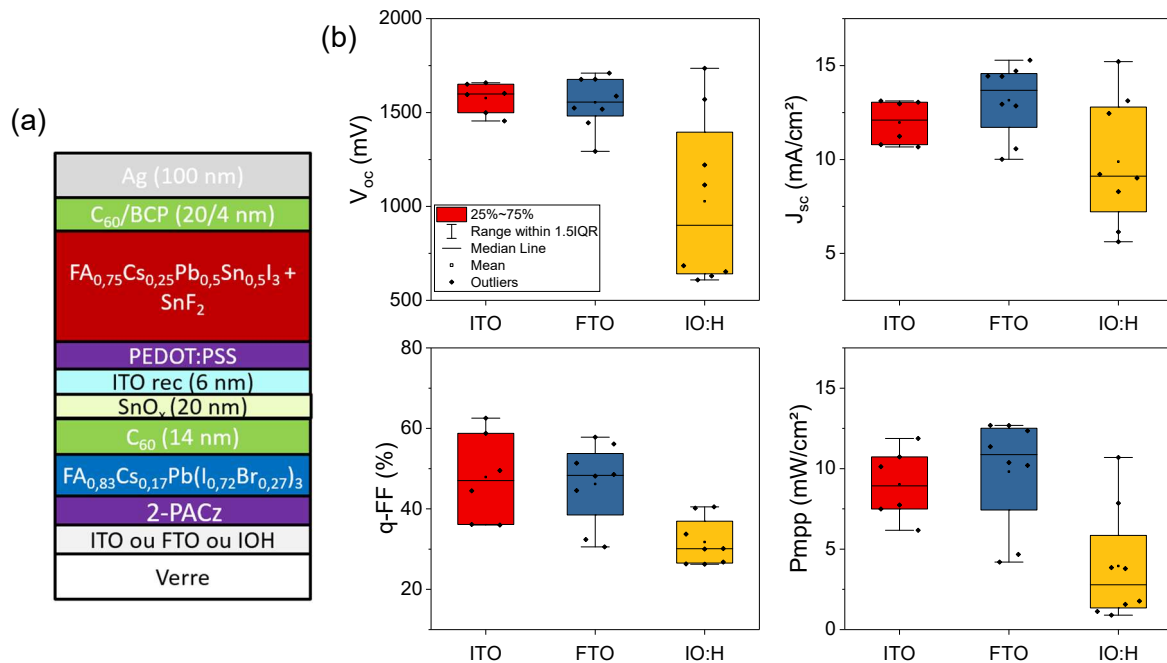


Figure 147 – (a) Architecture et (b) paramètres PV de cellules tandem avec changement du TCO sur verre (ITO, FTO ou IOH). Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

En conclusion, le FTO semble être plus adapté pour l'équilibrage des courants, le gain sur le J_{sc} est d'environ 1 mA/cm² mais son utilisation dégrade légèrement la V_{oc} . Les systèmes présentés par la suite n'utilisent pas le FTO comme TCO car les substrats n'étaient pas disponibles.

IV.4.2. Influence des SAMs comme couches de transport de trous

Cette partie fait suite à l'étude de l'optimisation des HTL en simple jonction partie III.2. Il avait été conclu que le PEDOT:PSS était le HTL avec le meilleur alignement énergétique avec la PK NBG. Avec les SAMs, des barrières de potentiel sont présentes à l'interface SAM/PK NBG ce qui bloque l'extraction des charges et impacte fortement le J_{sc} . De plus, le TCO semblait avoir une influence sur l'alignement énergétique de l'interface SAM/PK et qu'il était préférable de regarder les systèmes TCO/SAM/PK. En architecture tandem, le HTL de la PK NBG est déposé sur la RJ. La dernière couche de la RJ est de l'ITO_{rec}. Bien que la fabrication de cette couche soit différente de l'ITO sur verre, il est attendu que les SAMs se comportent de la même manière sur ITO_{rec} et sur ITO. Pour vérifier cette conjecture, l'architecture tandem est regardée avec les quatre mêmes conditions de HTL : PEDOT:PSS, 2PACz, MPA et 2PACz+MPA.

Les cellules avec PEDOT:PSS montrent les meilleures performances avec une V_{oc} , un J_{sc} , un q-FF et un P_{mpp} moyen de 1670 mV, 15,1 mA/cm², 55 % et 13 % respectivement, Figure 148. Tous les paramètres sont détaillés Tableau annexe 10. Les conditions où il y a du 2PACz

présentent des performances similaires. La condition avec MPA est légèrement meilleure que les autres SAMs.

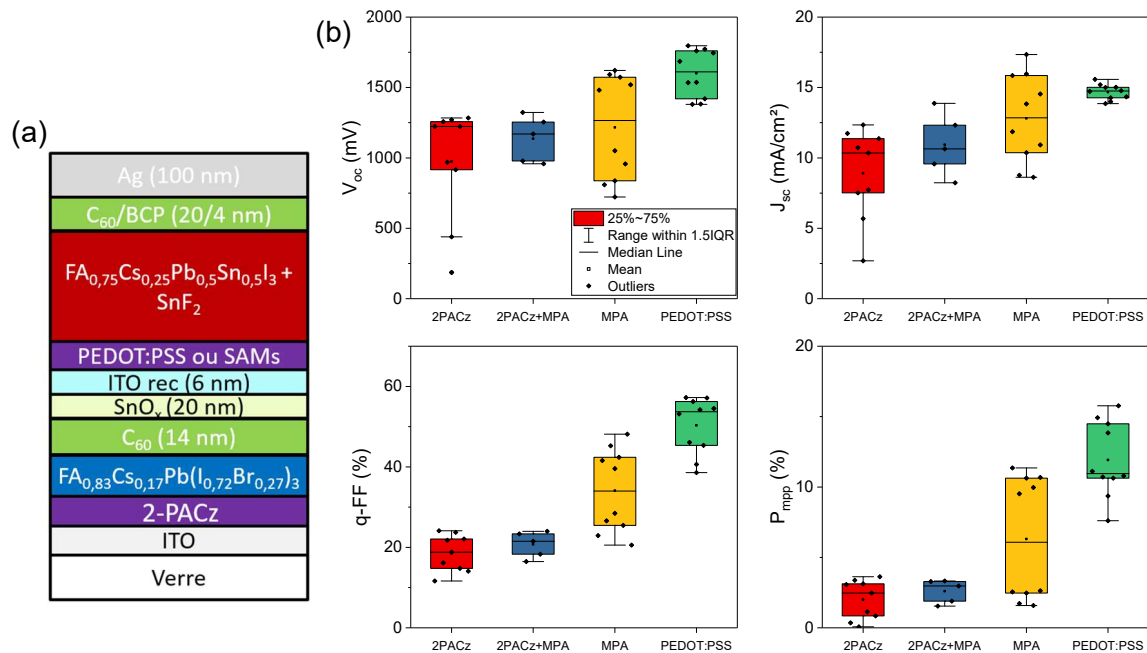


Figure 148 – (a) Architecture et (b) Paramètres PV de cellules tandem avec du 2PACz, du 2PACz+MPA, du MPA ou du PEDOT:PSS comme HTL de la PK NBG. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. Les cellules n'ont pas été masquées lors des mesures ce qui explique les forts J_{sc} et les faibles q-FF.

Les courbes JV des cellules avec 2PACz montrent une forme en S, Figure 149. Cette propriété avait aussi été observée dans la partie III.2.3 et elle était attribuée à la présence de barrières de potentiel à l'interface SAM/PK NBG. Un courant de fuite proche de 0 V est visible car les cellules n'ont pas été masquées lors de l'ITO_{rec} et de la mesure, voir Annexe 4.4.1. De nouveau, les courbes avec 2PACz ont un comportement similaire.

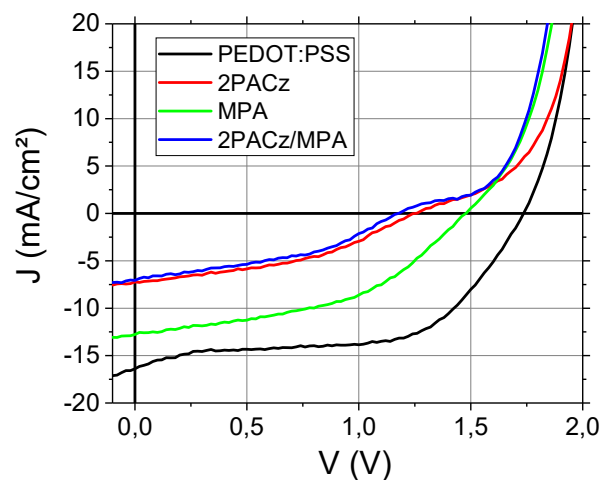


Figure 149 – Courbes JV de quatre cellules tandem avec du 2PACz, du 2PACz+MPA, du MPA ou du PEDOT:PSS comme HTL de la PK NBG.

Au final, les tendances des résultats PV des cellules tandem avec variation de HTL de la PK NBG sont similaires aux cellules simple jonction avec une dégradation plus intense. L'origine de ces dégradations semble identique aux précédentes, c'est-à-dire la présence de barrières de potentiels à l'interface SAM/PK impactant toutes les performances des cellules. Le PEDOT:PSS est donc le meilleur HTL pour la PK NBG en simple jonction comme en architecture tandem.

L'analyse des cellules avec PEDOT:PSS montre que les dispersions de performances dépendent du substrat, Figure annexe 88. Cette propriété signifie que l'origine des dispersions observées est en lien avec les variations de procédé d'un échantillon à l'autre et non en rapport avec l'homogénéité des échantillons. Les erreurs de manipulations et les défauts créés par le manipulateur sont suspectés d'être à l'origine de ces dégradations, comme développé dans la partie IV.3.3.

La stabilité des cellules en stockage inerte est regardée pour la condition avec PEDOT:PSS seulement, Figure 150. Les paramètres PV sont stables malgré une petite oscillation du J_{sc} . L'origine de cette oscillation n'est pas clairement identifiée mais peut être liée aux variations de calibration et de chauffe de la lampe Xenon du simulateur solaire. Néanmoins, le fait que les cellules tandem PK/PK soient stables en stockage inerte est une propriété très importante pour leur utilisation. En effet, cela permet de valider la pertinence des caractérisations faites sur les cellules tandem jusqu'à deux mois après leur fabrication. Ce point est essentiel pour la fiabilité des comparaisons des résultats entre série.

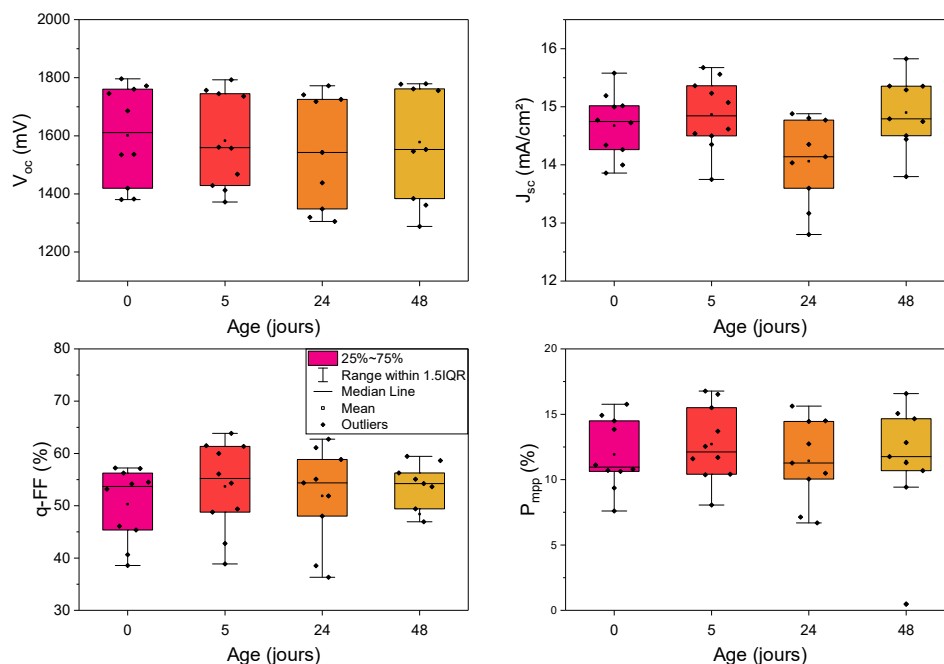


Figure 150 – Paramètres PV de cellules tandem en fonction de leur temps de stockage dans le noir en BAG. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

IV.4.3. Influence des additifs dans la pérovskite petit gap

La partie suivante fait suite aux optimisations du volume de la PK NBG en simple jonction partie III.3. En conclusion de cette partie, les additifs $Pb(SCN)_2$ et RbI ont été sélectionnés car ils permettaient un gain en V_{oc} , J_{sc} et FF des cellules. Par la suite, les additifs sont testés dans la PK NBG en architecture tandem.

La V_{oc} des cellules augmente avec l'ajout des additifs passant de 1684 mV à 1691 mV avec $Pb(SCN)_2$ puis 1746 mV avec $Pb(SCN)_2 + RbI$. Le J_{sc} augmente lui aussi de 11,8 mA/cm² à 12,2 mA/cm² avec $Pb(SCN)_2$ puis 12,3 mA/cm² avec $Pb(SCN)_2 + RbI$. Enfin, le q-FF passe de 59 % à 62 % puis 64 %. Le gain en V_{oc} de 7 mV avec $Pb(SCN)_2$ est plus faible et celui de 60 mV avec $Pb(SCN)_2 + RbI$ plus fort, que ceux observés en simple jonction dans la partie III.3. Les cas du J_{sc} et FF sont similaires. Le dopage de la PK NBG avec $Pb(SCN)_2 + RbI$ permet d'obtenir de bons rendements jusqu'à 15,7 %.

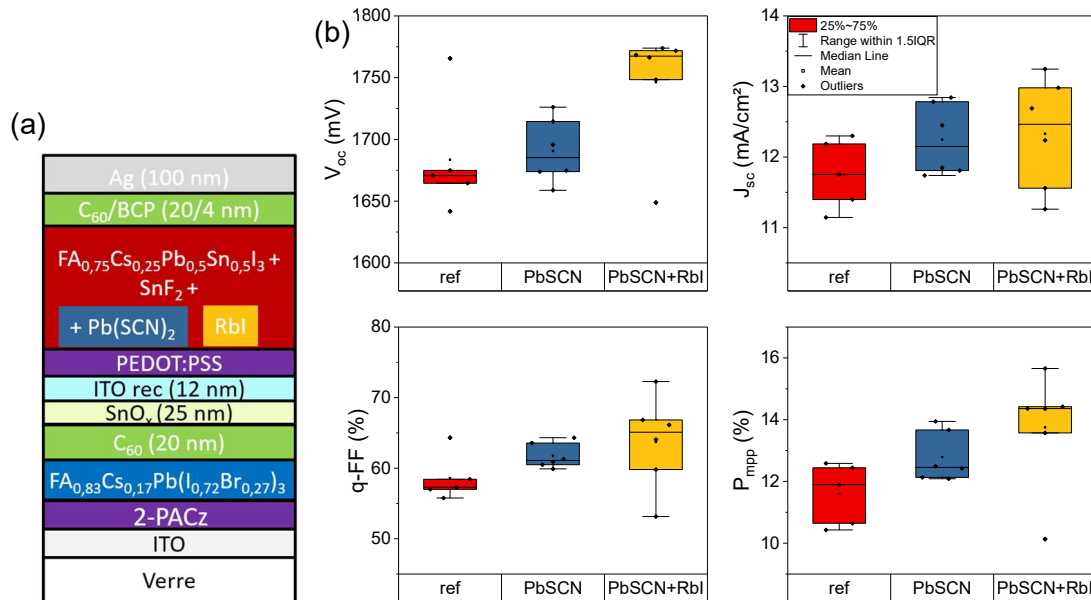


Figure 151 – (a) Architecture et (b) Paramètres PV de cellules tandem sans, avec $Pb(SCN)_2$ ou avec $Pb(SCN)_2 + RbI$, dans la PK NBG. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies après six jours de stockage. Les cellules sont mesurées avec un masque de 18 mm².

Les mesures EQE n'ont fonctionné que pour un échantillon avec $Pb(SCN)_2$, Figure 152. Le déséquilibre des courants est observé avec un courant de 16,4 mA/cm² dans la sous-cellule WBG et 9,5 mA/cm² dans la sous-cellule NBG. De plus, la limite d'absorption des cellules est indiquée par la courbe 100 - réflectivité. Cela permet de montrer le gain potentiel selon la longueur d'onde. Ce gain est très important dans la région 700 nm à 1000 nm, soit la plage d'absorption de la PK NBG. L'EQE de la PK NBG est inférieur à 60 %, or l'EQE des cellules simple jonction NBG est proche de 70 % pour cette plage de longueur d'onde, Figure 102 (a). De plus, la valeur du courant trouvé pour la cellule tandem serait de 9,5 mA/cm² soit 2,7 mA/cm² de moins que la moyenne des valeurs suivies, Figure 151. Il est donc fort probable que la mesure ne soit pas correcte. Les raisons possibles sont détaillées partie II.2.1.2.

Pour la suite, la combinaison d'additifs $Pb(SCN)_2 + RbI$ est conservée au vu de l'amélioration des performances suite à leur ajout.

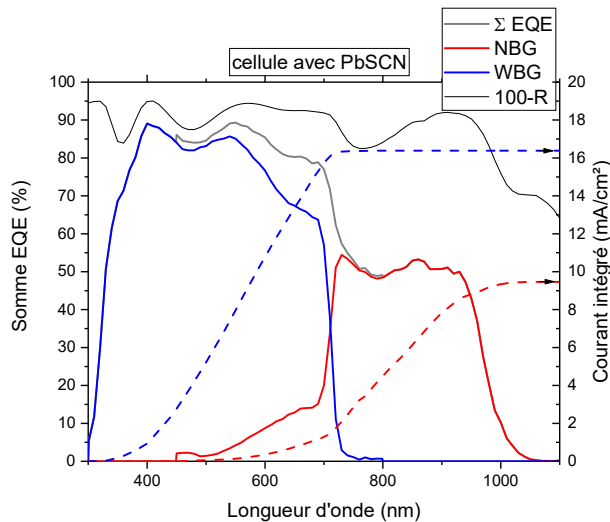


Figure 152 – Courbes EQE, de courants intégrés et de réflectivité pour une cellule tandem avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ comme additif dans la PK NBG.

IV.4.4. Influence de la passivation des interfaces avec le C_{60}

La qualité de l'interface PK/ C_{60} dans les cellules PK en architecture p-i-n est souvent problématique car elle présente de nombreux défauts limitant la V_{oc} et le FF des cellules. Une mauvaise interface peut être due à : (i) des liaisons pendantes agissant comme centre de recombinaisons non radiatives des charges, (ii) une accumulation de charge et/ou d'ions créant des phénomènes d'hystérésis, (iii) un mauvais alignement énergétique des bandes de conduction limitant l'extraction des charges et augmentant les recombinaisons non radiatives. De plus, il existe peu d'alternatives au C_{60} car il présente de très bonnes propriétés d'extraction des électrons et des niveaux énergétiques adéquats à tout type de PK, [262], [263]. La stratégie couramment utilisée pour améliorer cette interface est d'éloigner les deux couches d'une faible distance (quelques nanomètres) à l'aide d'une couche intermédiaire. De nombreuses solutions par voie physique et/ou liquide ont été proposées pour cette couche de passivation, voir I.3.4.2.

Les expériences de cette partie détaillent la passivation de surface de la PK WBG à l'aide de MgF_x ou de Al_xO_y puis de la PK NBG avec du MgF_x ou de l' EDAI_2 .

IV.4.4.1. Passivation de l'interface pérovskite grand gap et C_{60}

Dans les cas suivants, les passivations de la PK WBG testées en architecture tandem sont une couche de MgF_x de 0,5 nm déposée par évaporation thermique et une couche de Al_xO_y de 1,2 nm déposée par ALD, Figure 153 (a). Le MgF_x est testé car il a déjà montré son intérêt pour la passivation de surface de la PK dans les architectures Si/PK [92]. Le gain en V_{oc} obtenu au laboratoire avec le MgF_x sur les cellules tandem Si/PK est situé entre 50 mV et 100 mV. La passivation Al_xO_y fait suite aux résultats obtenus en simple jonction WBG de la partie IV.2.2. Le but est donc de déterminer si les gains obtenus en simple jonction sont conservés en architecture tandem PK/PK lorsqu'il y a une passivation de surface de la PK WBG.

Les cellules montrent une V_{oc} , un J_{sc} , un FF et un PCE moyen de 1750 mV, 12,3 mA/cm², 64 % et 13,7 % sans passivation, 1830 mV, 12,8 mA/cm², 67 % et 15,7 % avec passivation MgF_x , 1740 mV, 11,7 mA/cm², 68 % et 13,9 % avec passivation Al_xO_y , Figure 153 (b). Il y a donc une augmentation de tous les paramètres grâce au MgF_x avec 80 mV de gain sur la V_{oc} . Pour la passivation Al_xO_y , il n'y a pas de gain en V_{oc} mais il y a une augmentation du FF cohérente

avec les résultats simple jonction de la partie IV.2.2. En réalité, la V_{oc} des cellules avec Al_xO_y est très dispersée et deux groupes se distinguent : l'un avec 1800 mV (5 cellules) et l'autre avec 1640 mV (3 cellules) de V_{oc} en moyenne. Ainsi, si les trois mauvaises cellules sont écartées, il y a bien une augmentation de la V_{oc} de 50 mV avec la passivation Al_xO_y , ce qui correspond à l'augmentation de 60 mV observée en simple jonction, partie IV.2.2. Toutefois, la baisse de J_{sc} est toujours présente.

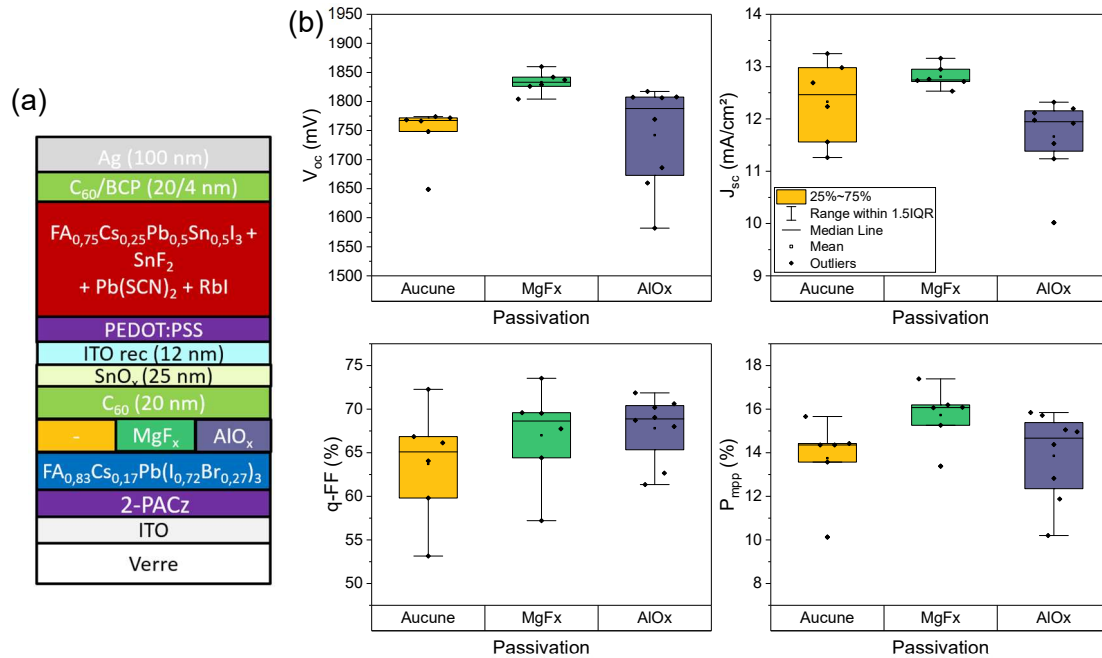


Figure 153 – (a) Architecture et (b) Paramètres PV des cellules tandem sans ou avec passivation de la PK WBG avec MgF_x ou Al_xO_y . Les paramètres sont extraits des valeurs suivies après 6 jours de fabrication. Les cellules sont masquées lors de la mesure avec un masque 18 mm².

Les courbes JV montrent les mêmes comportements décrits précédemment et soulignent la bonne reproductibilité des conditions à l'exception de l' Al_xO_y , Figure 154. Les cellules présentent toutes une R_{sh} équivalente. La R_{oc} et la R_s diminuent légèrement avec les passivations, ce qui explique l'augmentation du FF, Figure annexe 89.

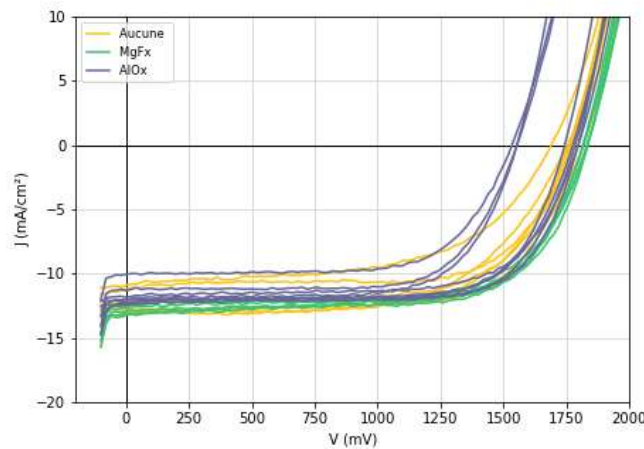


Figure 154 – Courbes JV des cellules tandem sans ou avec passivation de la PK WBG avec MgF_x ou Al_xO_y . Cellules masquées lors de la mesure avec un masque 18 mm².

Pour vérifier l'origine du gain en V_{oc} des cellules tandem, la sous-cellule WBG est regardée en simple jonction avec la RJ avant l'électrode d'Ag. Les résultats montrent une V_{oc} moyenne de 1130 mV sans passivation, 1180 mV avec MgF_x et 1150 mV avec Al_xO_y , Figure 155. Le gain est de 50 mV avec MgF_x , soit légèrement plus faible que celui obtenu en architecture tandem. Les variations de J_{sc} et de FF sont similaires entre conditions.

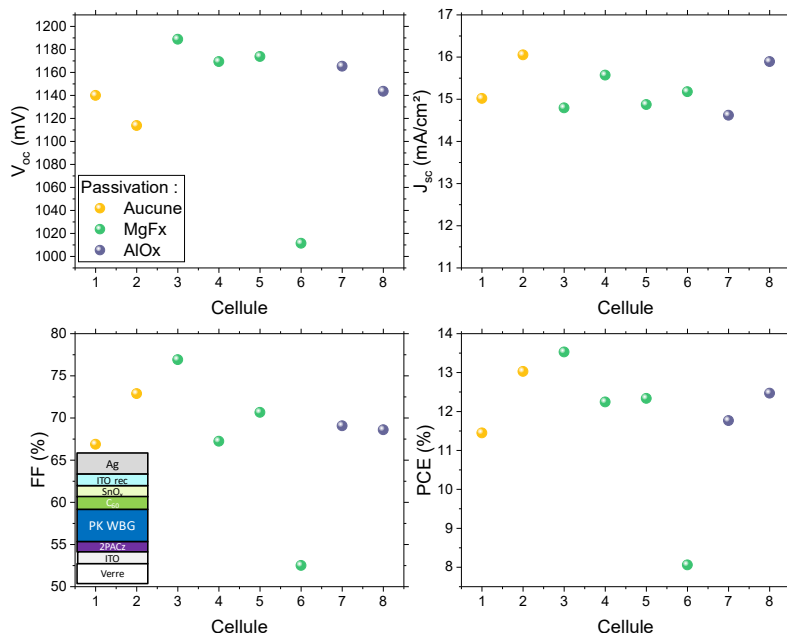


Figure 155 – Paramètres PV des sous-cellules WBG avec RJ sans ou avec passivation de surface de la PK avec MgF_x ou Al_xO_y . Les paramètres sont extraits des courbes JV.

En conclusion, la passivation MgF_x est la plus performante pour les cellules tandem et provient de l'amélioration des paramètres PV de la sous-cellule WBG, notamment la V_{oc} . Attention toutefois, l'expérience du laboratoire montre que cette couche est une source de l'instabilité des cellules PK face à la lumière. Le sujet de la stabilité des cellules n'étant pas abordé dans cette thèse, il n'y a pas d'études supplémentaires sur le sujet. Cette passivation de surface est utilisée pour les prochaines expériences.

IV.4.4.2. Passivation de l'interface pérovskite petit gap et C_{60}

Cette fois-ci la passivation de surface est réalisée sur la PK NBG avec de l'EDA₂ ou du MgF_x . L'EDA₂ est un traitement de surface commun pour la PK NBG dans la littérature car il permet un gain de V_{oc} et de FF sur les cellules via la passivation des défauts à l'interface PK NBG/ C_{60} , voir I.3.4.3. Cette optimisation avait été testée en cellule simple jonction dans la partie III.4.3 et les résultats ont montré une amélioration des performances grâce à une augmentation de la V_{oc} de 10 à 20 mV, du J_{sc} de 0,6 mA/cm² et du q-FF de 4 %. L'hystérésis des cellules a aussi été améliorée mais la stabilité de la V_{oc} s'est dégradée. Le MgF_x est quant à lui utilisé car il a montré de bonnes propriétés pour la passivation de la PK WBG, voir IV.4.4.1. Les niveaux énergétiques du MgF_x ne sont pas alignés avec la PK mais influencent son énergie de surface [92], c'est pourquoi il est envisagé d'utiliser ce même phénomène pour la PK NBG.

Les résultats montrent des V_{oc} , J_{sc} , FF et PCE moyens de 1800 mV, 11,9 mA/cm², 63 % et 13,5 % sans passivation, 1852 mV, 11,9 mA/cm², 69 % et 15,1 % avec EDA₂ et 1826 mV, 11,0 mA/cm², 69 % et 13,9 % avec MgF_x , Figure 156. Les courbes JV des cellules ne montrent

pas d'hystérésis, Figure 157. Il y a donc une amélioration des performances avec le traitement de surface à l'EDA1₂. Le gain est lié à la V_{oc} et au FF. Le FF augmente car la R_{oc} et la R_s des cellules diminue et la R_{sh} augmente avec la passivation, voir Figure 157 et Figure annexe 90. Le MgF_x améliore aussi les performances dans une moindre mesure car le gain en V_{oc} est plus faible et l'ajout de la couche limite le J_{sc}.

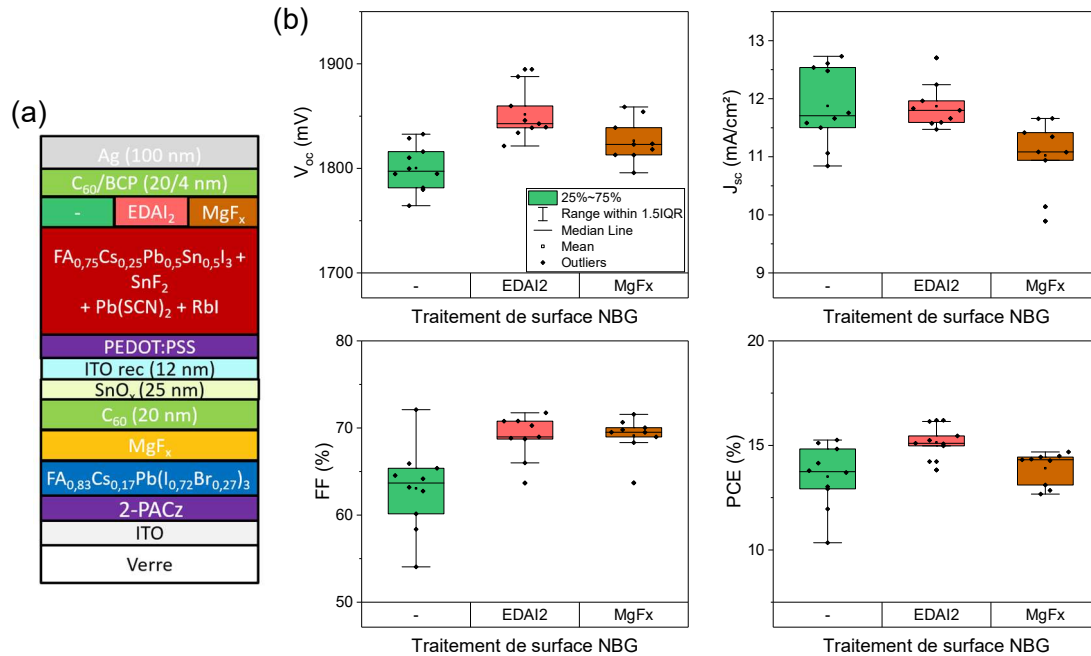


Figure 156 – (a) Architecture et (b) Paramètres PV de cellules solaires tandem avec variation du traitement de surface de la PK NBG (aucun, EDA1₂ ou MgF_x). Les paramètres sont extraits des courbes JV. Les cellules sont masquées lors de la mesure avec un masque 18 mm².

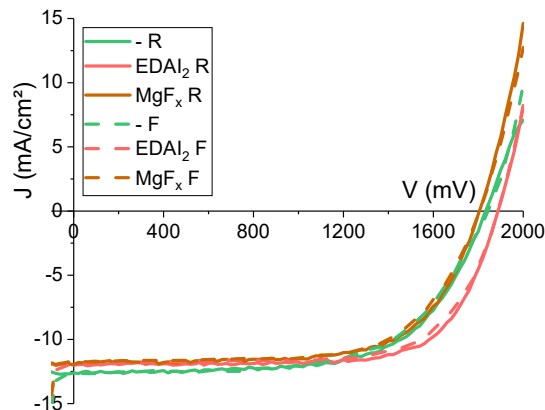


Figure 157 - Courbes JV aller (F) - retour (R) de cellules tandem sans, avec EDA1₂ ou avec MgF_x comme passivation de surface.

Les performances des cellules de référence sont plus faibles que la condition équivalente de la partie précédente (cellules avec MgF_x partie IV.4.4.1). La baisse provient principalement des valeurs de courant 1 mA/cm² plus faible pour cette expérience. L'origine de cette perte de courant est probablement liée à l'oxydation de l'étain. Certains précurseurs comme le SnF₂ avaient plusieurs mois d'âge et peuvent s'oxyder même stockés en boîte à gants.

IV.5. Conclusions et Perspectives

Ce chapitre a montré le développement des cellules solaires tandem toutes pérovskites du laboratoire. Une première approche par simulations optiques anticipe les valeurs d'épaisseurs et d'énergies de bande interdite idéales pour les PK. Les modèles prédisent un courant théorique pour la cellule tandem limité par la sous-cellule NBG d'environ 12 mA/cm² pour le couple de pérovskites 1,27 eV/1,73 eV. Pour l'amélioration de ce courant, trois voies ont montré un intérêt potentiel : (i) la diminution de l'épaisseur de la PK WBG à 200 nm pour atteindre un courant de 14,0 mA/cm², (ii) l'augmentation de l'énergie de bande interdite de la PK WBG à 1,85 eV pour atteindre un courant de 14,9 mA/cm² et (iii) la réduction de l'absorption parasite de l'ITO par de l'IOH pour atteindre un courant de 14,0 mA/cm².

Suite à cette étude numérique, l'optimisation de la PK WBG est étudiée. Le ratio I/Br est ajusté pour augmenter l'énergie de bande interdite de la PK. Avec un taux de Cs de 17 % et un ratio I/Br de 72/27, une PK WBG de 1,73 eV est obtenue avec des V_{oc} au-dessus de 1150 mV et des rendements supérieurs à 17 %, partie IV.2.1. Une fine couche de Al_xO_y de 1,2 nm permet de passiver l'interface PK/C₆₀ et de gagner 60 mV, partie IV.2.2. Les cellules simple jonction WBG montrent ainsi des V_{oc} proches de 1200 mV.

Suite à cela, les premières cellules solaires tandem sont présentées via le développement de la jonction de recombinaison (RJ). A la fin de l'étude, la RJ se compose de 20 nm de C₆₀ pour limiter la diffusion de l'étain dans la sous-cellule WBG, de 20 à 30 nm de SnO₂ développé par ALD pour imperméabiliser la sous-cellule WBG des solvants, de 6 nm d'ITO pour recombinaison des charges avec un minimum de pertes optiques et de courants de fuites puis une couche de PEDOT:PSS recuite à 130 °C. Le développement d'une RJ conductrice, transparente et imperméable aux solvants a permis d'obtenir des cellules tandem fonctionnelles avec une reproductibilité accrue.

La dernière partie du chapitre aborde diverses optimisations de la cellule tandem. En premier lieu, différents TCO sont testés pour limiter les pertes optiques parasites comme les simulations optiques l'ont identifié. Les résultats montrent que le FTO est un bon candidat pour améliorer le courant de 1 mA/cm² mais la V_{oc} est impactée en contrepartie. L'IOH n'a pas montré les rendements attendus par la simulation. Il est probable que les alignements énergétiques entre l'IOH et le 2PACz (HTL de la PK WBG) soit la source de ces pertes.

Ensuite, deux optimisations reprennent les résultats obtenus en simple jonction NBG du Chapitre III, soit : la comparaison du PEDOT:PSS avec des SAMs comme HTLs de la PK NBG et l'utilisation des additifs Pb(SCN)₂ et Rbl dans le volume de la PK NBG. Les deux études montrent des comportements similaires aux tendances observées sur les cellules simple jonction. C'est-à-dire, une augmentation de la V_{oc} , du J_{sc} et du FF pour obtenir des rendements jusqu'à 15,7 %.

Enfin, les dernières optimisations s'intéressent à la passivation de l'interface PK/C₆₀. Avec une couche de MgF_x sur la PK WBG et une couche d'EDA1₂ sur la PK NBG, les cellules montrent des rendements supérieurs à 17 %.

Finalement, les cellules tandem sont toujours limitées par le courant photogénéré par la PK NBG malgré une anticipation de cette problématique par l'utilisation d'un absorbeur de PK NBG épais et des simulations optiques. Les cellules de la bibliographie montrent couramment des J_{sc} supérieurs à 15 mA/cm², Tableau annexe 1. Les différences entre le système développé dans cette thèse et ceux de la littérature se situent principalement sur la réponse EQE de la PK NBG, l'absorption parasite des couches TCO, les jeux d'interférences au sein

de la cellule et le développement d'une RJ optimale. De plus, les mesures EQE au laboratoire pour des cellules tandem PK/PK sont très limitées par des problématiques d'exposition à l'air des échantillons, de prise de contact, de biais de tension, voir II.2.1.2, ce qui limite la bonne caractérisation du système. A l'avenir, le développement de cette technique est essentiel pour l'optimisation du J_{sc} des cellules. Aussi, l'augmentation de l'énergie de bande interdite et la diminution de l'épaisseur de la PK WBG n'ont pas pu être testées ce qui pourrait, dans un premier temps, améliorer grandement le J_{sc} comme le prédisent les simulations.

La V_{oc} obtenue des meilleures cellules est de 1850 mV en tandem, 830 mV pour les cellules simple jonction NBG et 1200 mV pour les cellules WBG. La V_{oc} théorique atteignable par les cellules tandem est donc supérieure à 2000 mV. Par ailleurs, la littérature montre des cellules tandem PK/PK avec des V_{oc} supérieures à 2,1 V, Tableau annexe 1. Il y a donc plus de 150 mV de gain possible avec l'amélioration des procédés et jusqu'à 300 mV de gain avec l'ajout de stratégies de passivation d'interface supplémentaires. L'amélioration qui semble être à prioriser dans un premier temps est la recette de SnO_2 car certaines cellules montrent encore des traces de dégradation de la PK WBG après les étapes de dépôt par voie solvant. Une seconde piste explorée dans la partie IV.2 est la réduction du V_{oc} déficit de la PK WBG. Enfin, les optimisations supplémentaires aborderaient principalement les interfaces HTL/PK. Certains papiers de la littérature montrent une amélioration de la V_{oc} via une réduction des défauts aux interfaces grâce à des SAMs comme le 4PADCB, [368] ou des additifs comme l'hydrochlorure de glycine (GlyHCl) [261].

Conclusions générales

Cette thèse intitulée « Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites » s'intéresse au développement de la technologie de cellules solaires tandem toutes pérovskites sur le site de l'INES.

En premier lieu, la technologie est discutée au travers de la bibliographie ce qui permet d'identifier les cellules solaires tandem toutes pérovskites polarisées p-i-n orientée superstrate comme la cellule de référence pour la suite. Le couple de pérovskite WBG/NBG doit avoir des énergies de bande interdite de 1,8 eV et 1,2 eV pour maximiser les performances. La jonction de recombinaison doit se composer d'une couche de SnO₂ par ALD pour protéger la sous-cellule WBG lors des dépôts par voie liquide. Aussi, plusieurs pistes d'optimisation des cellules sont identifiées : les simulations optiques et les texturations de surface pour une optimisation du courant, la passivation de surface de la PK WBG pour augmenter la V_{oc}.

Pour la PK NBG, l'enjeu majeur est d'éviter l'oxydation du Sn²⁺ en Sn⁴⁺ car ce phénomène diminue fortement les performances des cellules solaires. Les solutions envisagées sont : l'utilisation d'additifs dont le SnF₂, l'optimisation de l'interface HTL/PK et la passivation de surface de la PK.

Les premiers travaux expérimentaux se sont focalisés sur le développement de la cellule NBG à base de PK Pb/Sn en simple jonction. Une cellule de référence a tout d'abord été développée grâce à des choix issus de la littérature ainsi que des expériences préliminaires. Ainsi, la PK FA_{0,75}Cs_{0,25}Pb_{0,5}Sn_{0,5}I₃ et les additifs SnF₂ et Sn⁰ entrent dans la composition de référence des cellules NBG. Suite à cela, une optimisation pas à pas de bas en haut de la cellule a été adoptée. L'interface HTL/PK a été étudiée en changeant le HTL utilisé et les résultats ont montré que l'utilisation du PEDOT:PSS est la solution pour supprimer les barrières de potentiels à l'interface, comparé aux cas avec une SAM comme HTL. Suite à cela, la passivation du volume de la PK via l'ajout d'additifs a montré son intérêt. Notamment, l'utilisation du Pb(SCN)₂ et du RbI a donné des performances moyennes de 13,4 %. En dernier lieu, l'interface PK/ETL a été passivée à l'aide de traitements de surface. L'EDA₂ est le traitement qui a montré les meilleurs rendements et grâce à lui la cellule NBG a atteint un rendement maximal de 16,7 %.

La cellule NBG ainsi développée, il était possible de l'intégrer en architecture tandem en l'associant avec une cellule WBG reliée par une jonction de recombinaison. Tout d'abord, des simulations optiques ont permis de prédire que le système expérimental peut délivrer un J_{sc} de 12,5 mA/cm² au maximum pour le couple d'énergie de bande interdite 1,73/1,27 eV pour le matériau PK NBG développé précédemment. De plus, trois axes d'optimisation ont montré que le J_{sc} pouvait être amélioré en : (i) diminuant l'épaisseur de la PK WBG, (ii) augmentant l'énergie de bande interdite de la PK WBG et (iii) en utilisant un IO:H comme TCO.

Les études sur la PK WBG en simple jonction ont identifié une PK FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(I_{0,72}Br_{0,27})₃ avec une énergie de bande interdite de 1,73 eV comme candidat pour la sous-cellule WBG. La cellule a montré des V_{oc} supérieures à 1200 mV grâce à l'optimisation de la composition et la passivation de surface de la PK par une couche de Al_xO_y.

Les deux sous-cellules optimisées indépendamment l'une de l'autre en simple jonction ont pu être connectées par le développement d'une couche de recombinaison à base de SnO_x déposée par ALD et d'ITO déposée par PVD. L'étude de la RJ a identifié que l'utilisation (i) d'une couche d'ITO de 6 nm déposée à faible puissance rapidement, (ii) d'une couche de C₆₀

de 20 nm, (iii) d'un recuit du PEDOT:PSS à 130 °C permet de réduire la dégradation des performances et la dispersion des cellules PK/PK. Ainsi, les premières cellules solaires tandem toutes pérovskites de l'INES fonctionnelles ont été réalisées et le J_{sc} de 12 mA/cm² obtenu est comparable aux données des simulations optiques. De plus, la sous-cellule NBG a été identifiée comme la sous-cellule limitant le courant de la tandem PK/PK.

Enfin, différents tests d'optimisation de la cellule tandem PK/PK ont été réalisés. Ils se sont principalement basés sur les améliorations préalablement obtenues en simple jonction. En général, les résultats en cellules tandem montrent les mêmes comportements que ceux observés en cellules simple jonction. Cette constatation justifie la stratégie employée durant la thèse de travailler sur les architectures simple jonction pour raccourcir les temps de fabrication des cellules et simplifier l'interprétation des mécanismes physiques. Dans un premier temps, le changement de l'ITO pour du FTO a montré un gain potentiel de 1 mA/cm² sur le J_{sc} de la cellule tandem grâce à une plus grande transmission du FTO dans la gamme d'absorption spectrale de la PK NBG entre 700 nm et 1000 nm.

Puis l'ajout successif de $Pb(SCN)_2$ et de RbI dans la PK NBG a amélioré le rendement moyen des cellules de 12 % à 14 %. Enfin, les passivations de surface avec du MgF_x pour la PK WBG et de l' $EDA1_2$ pour la PK NBG ont permis de gagner 80 mV et 50 mV de V_{oc} respectivement. Les meilleures cellules PK/PK ont présenté des rendements supérieurs à 17 %. La Figure 158 détaille l'évolution des optimisations de la cellule au cours des séries réalisées durant l'année 2024.

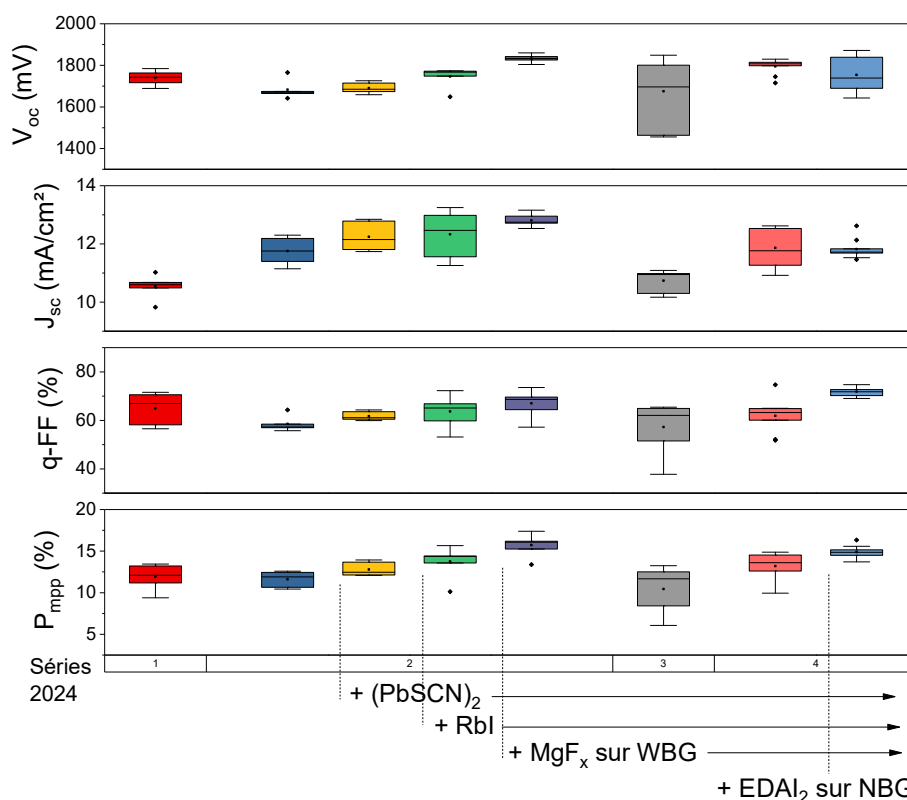


Figure 158 – Paramètres photovoltaïques des cellules PK/PK au travers des optimisations successives durant l'année 2024.

La reproductibilité des cellules entre série est à améliorer bien qu'au sein d'une même série la dispersion soit raisonnable, Figure 158. Ces variations peuvent provenir de la dérive d'équipement, d'exposition plus ou moins prononcé des cellules à l'air ou bien d'une différence

de manipulation des échantillons ce qui impacte la pénétration des solvants, voir IV.3.3. Finalement, cette thèse a démontré la faisabilité des cellules PK/PK à l'INES et a identifié des optimisations pour améliorer leur rendement.

Les performances obtenues restent encore éloignées de la littérature (17 % comparé au record à 29 %) et de nombreuses optimisations supplémentaires restent à effectuer. L'un des premiers axes à envisager est de raffiner les paramètres de dépôts de la couche PK NBG et notamment de mieux contrôler la cristallisation de la couche. Aussi, l'interface HTL/PK a été identifiée comme un lieu favorisant les recombinaisons non radiatives et limitant une croissance idéale de la PK NBG. Par conséquent, l'utilisation d'HTL alternatif comme le 2F [260] ou les nanocristaux d'ITO [218], est un second point important pour le futur de la technologie. Enfin, d'autres additifs peuvent aussi être envisagés comme le GlyHCl pour son effet bénéfique de passivation de l'interface HTL/PK [227]. L'autre facette de la cellule PK/PK à optimiser dans un futur proche est la RJ. La différence de V_{oc} entre l'addition des V_{oc} des cellules simple jonction et la V_{oc} des cellules tandem est de 150 mV actuellement. Ces pertes sont directement liées à la RJ et pourraient être minimisées avec des études approfondies sur le dépôt de la couche SnO_2 par ALD. Le dernier volet pour une optimisation complète de la cellule est l'amélioration de la PK WBG et notamment sa V_{oc} lorsque son énergie de bande interdite augmente. La littérature a démontré qu'il était possible d'atteindre des V_{oc} jusqu'à 1,36 V (en comparaison aux valeurs de 1,2 V montrées dans cette thèse) avec les passivations des interfaces HTL/PK et PK/ETL [104], [129], [140], [142]. Finalement, le courant de la cellule tandem a besoin d'être équilibré grâce à la combinaison de : l'augmentation de l'énergie de bande interdite de la PK WBG, la diminution de l'épaisseur de la PK WBG, l'augmentation de l'absorption de la PK NBG après 700 nm, la réduction des absorptions parasites.

Enfin, la surface des cellules reste limitée en dessous de 1 cm². La mise à l'échelle industrielle des cellules ainsi que la mise en module est donc un point à considérer pour le futur de la technologie. De plus, la technologie couche mince offre la possibilité d'utiliser des substrats légers et flexibles ce qui ouvre les applications possibles, mais demande des optimisations supplémentaires. Au laboratoire, une étude porte sur le développement de modules solaires tandem PK/PK flexibles et se base sur les optimisations développées dans cette thèse. Les premiers résultats ont montré des performances d'environ 15 % pour des modules de 10 cm². Ces résultats sont encourageants et montrent le potentiel des optimisations développées dans cette thèse.

Le futur des technologies à base de PK dépend de la stabilité de la PK elle-même. Néanmoins, la communauté académique et les industriels semblent confiants sur les avancées du domaine et la découverte de méthodes pour stabiliser la PK, spécifiquement pour les PK pur Pb, [64], [155], [369]. La stabilité des PK avec étain est aussi considérée comme surmontable à l'aide d'une encapsulation efficace tant que les procédés sont faits sous atmosphère inerte. Ces procédés soulèvent toutefois des questions quant à leur faisabilité à échelle industrielle. La fabrication des cellules entièrement par voies physiques pourrait être un avantage sur la conception des cellules PK/PK (pas de contrainte de redissolution des couches), l'impact environnemental, leur coût, etc. Aussi, la recherche de nouvelles PK sans Sn avec une énergie de bande interdite adéquate à l'architecture tandem pourrait être une solution à la stabilité critique de l'étain, [118], [119].

Finalement, cette technologie semble tout de même s'inscrire comme une solution du futur des énergies photovoltaïques en raison de son faible LCOE envisagé, [54]. Leur production de masse est estimée à l'horizon 2040, [370].

Références bibliographiques

- [1] K. Richardson *et al.*, « Earth beyond six of nine planetary boundaries », *Sci. Adv.*, vol. 9, n° 37, p. eadh2458, sept. 2023, doi: 10.1126/sciadv.adh2458.
- [2] W. Steffen *et al.*, « Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet », *Science*, vol. 347, n° 6223, p. 1259855, févr. 2015, doi: 10.1126/science.1259855.
- [3] J. Rockström *et al.*, « A safe operating space for humanity », *Nature*, vol. 461, n° 7263, p. 472-475, sept. 2009, doi: 10.1038/461472a.
- [4] P. R. Shukla *et al.*, « Summary for Policymakers. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change », IPCC, Cambridge, 6, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1017/9781009157926.001>
- [5] IEA (2022), « World Energy Outlook 2022 », Paris, 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>
- [6] Charlotte, « Quel est l'impact environnemental des énergies renouvelables ? », Qui Est Vert. Consulté le: 2 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.quiestvert.fr/contenus/electricite-verte/quel-est-l-impact-environnemental-des-energies-renouvelables/>
- [7] SolarPower Europe, « Global Market Outlook For Solar Power / 2022 - 2026 », 2022.
- [8] 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, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [9] « LONGi Sets New World-Record for Silicon Solar Cell Efficiency, Launching 2nd Generation Ultra-Efficient BC-Based Module », Longi. Consulté le: 11 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.longi.com/en/news/longi-hi-mo9-bc-world-record//>
- [10] M. A. Green *et al.*, « Solar cell efficiency tables (Version 63) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 32, n° 1, p. 3-13, 2024, doi: 10.1002/pip.3750.
- [11] S. Rühle, « Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells », *Sol. Energy*, vol. 130, p. 139-147, juin 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [12] T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, et M. D. McGehee, « Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors », *Nat. Energy*, vol. 3, n° 10, Art. n° 10, oct. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0190-4.
- [13] E. Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », *C.R.A.S*, p. 561-567, 11 1839.
- [14] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 3, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [15] C. Honsberg et S. Bowden, « Instructions | PVEducation », Photovoltaics Education Website. Consulté le: 10 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pveducation.org>
- [16] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 5, p. 835-842, sept. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [17] R. N. Hall, « Electron-Hole Recombination in Germanium », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 2, p. 387-387, juill. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [18] P. Auger, « Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X », *C.R.A.S*, vol. 177, p. 169-171.

- [19] Md. S. Chowdhury *et al.*, « An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling », *Energy Strategy Rev.*, vol. 27, p. 100431, janv. 2020, doi: 10.1016/j.esr.2019.100431.
- [20] N. Richet, *Les cellules photovoltaïques en silicium : théorie et fabrication*, 1 ère édition. in QuinteSciences. EDP Sciences, 2016.
- [21] K. Goyal, « Solar Landscape: Overview of different PV technologies - REGlobal - Tech Talk », REGlobal. Consulté le: 11 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://reglobal.org/solar-landscape-overview-of-different-pv-technologies/>
- [22] « Alta Devices Sets Solar World Record - NASA Selects Alta Devices - AltaDevices », Alta Devices. Consulté le: 11 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.altadevices.com/solar-world-record-nasa-selects-alta-devices/>
- [23] « First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record », First Solar. Consulté le: 11 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://investor.firstsolar.com/news/news-details/2016/First-Solar-Achieves-Yet-Another-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record/default.aspx>
- [24] J. Keller *et al.*, « High-concentration silver alloying and steep back-contact gallium grading enabling copper indium gallium selenide solar cell with 23.6% efficiency », *Nat. Energy*, vol. 9, n° 4, p. 467-478, avr. 2024, doi: 10.1038/s41560-024-01472-3.
- [25] K. Liu, Y. Jiang, G. Ran, F. Liu, W. Zhang, et X. Zhu, « 19.7% efficiency binary organic solar cells achieved by selective core fluorination of nonfullerene electron acceptors », *Joule*, vol. 8, n° 3, p. 835-851, mars 2024, doi: 10.1016/j.joule.2024.01.005.
- [26] R. Sharif *et al.*, « A comprehensive review of the current progresses and material advances in perovskite solar cells », *Nanoscale Adv.*, vol. 5, n° 15, p. 3803-3833, juill. 2023, doi: 10.1039/D3NA00319A.
- [27] S. Liu, V. P. Biju, Y. Qi, W. Chen, et Z. Liu, « Recent progress in the development of high-efficiency inverted perovskite solar cells », *NPG Asia Mater.*, vol. 15, n° 1, p. 1-28, mai 2023, doi: 10.1038/s41427-023-00474-z.
- [28] H. Wang *et al.*, « A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 24, p. 4390, déc. 2022, doi: 10.3390/nano12244390.
- [29] Y. Zhao, C. Li, J. Jiang, B. Wang, et L. Shen, « Sensitive and Stable Tin–Lead Hybrid Perovskite Photodetectors Enabled by Double-Sided Surface Passivation for Infrared Upconversion Detection », *Small*, vol. 16, n° 26, p. 2001534, juill. 2020, doi: 10.1002/smll.202001534.
- [30] H. L. Zhu *et al.*, « Low-Bandgap Methylammonium-Rubidium Cation Sn-Rich Perovskites for Efficient Ultraviolet-Visible-Near Infrared Photodetectors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n° 16, p. 1706068, avr. 2018, doi: 10.1002/adfm.201706068.
- [31] H. Liu *et al.*, « Double-Side Crystallization Tuning to Achieve over 1 μm Thick and Well-Aligned Block-Like Narrow-Bandgap Perovskites for High-Efficiency Near-Infrared Photodetectors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 28, p. 2010532, juill. 2021, doi: 10.1002/adfm.202010532.
- [32] W. Qiu *et al.*, « Mixed Lead–Tin Halide Perovskites for Efficient and Wavelength-Tunable Near-Infrared Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 3, p. 1806105, janv. 2019, doi: 10.1002/adma.201806105.
- [33] N. S. Peighambardoust, E. Sadeghi, et U. Aydemir, « Lead Halide Perovskite Quantum Dots for Photovoltaics and Photocatalysis: A Review », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, n° 10, p. 14092-14132, oct. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c02787.

- [34] C. Zhu *et al.*, « Room-Temperature, Highly Pure Single-Photon Sources from All-Inorganic Lead Halide Perovskite Quantum Dots », *Nano Lett.*, vol. 22, n° 9, p. 3751-3760, mai 2022, doi: 10.1021/acs.nanolett.2c00756.
- [35] C. Bao *et al.*, « High Performance and Stable All-Inorganic Metal Halide Perovskite-Based Photodetectors for Optical Communication Applications », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 38, p. 1803422, sept. 2018, doi: 10.1002/adma.201803422.
- [36] Z. Han *et al.*, « Oriented Perovskite Growth Regulation Enables Sensitive Broadband Detection and Imaging of Polarized Photons Covering 300–1050 nm », *Adv. Mater.*, vol. 33, n° 11, p. 2003852, mars 2021, doi: 10.1002/adma.202003852.
- [37] Z. Wang *et al.*, « Light-induced pyroelectric effect as an effective approach for ultrafast ultraviolet nanosensing », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 8401, déc. 2015, doi: 10.1038/ncomms9401.
- [38] S. Gu, R. Lin, Q. Han, Y. Gao, H. Tan, et J. Zhu, « Tin and Mixed Lead–Tin Halide Perovskite Solar Cells: Progress and their Application in Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 27, p. 1907392, févr. 2020, doi: 10.1002/adma.201907392.
- [39] I. Metcalf *et al.*, « Synergy of 3D and 2D Perovskites for Durable, Efficient Solar Cells and Beyond », *Chem. Rev.*, vol. 123, n° 15, p. 9565-9652, juill. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00214.
- [40] S. De Wolf *et al.*, « Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 6, p. 1035-1039, mars 2014, doi: 10.1021/jz500279b.
- [41] J. Guo *et al.*, « Ultralong Carrier Lifetime Exceeding 20 μ s in Lead Halide Perovskite Film Enable Efficient Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 35, n° 28, p. 2212126, 2023, doi: 10.1002/adma.202212126.
- [42] Z. Yang *et al.*, « Enhancing electron diffusion length in narrow-bandgap perovskites for efficient monolithic perovskite tandem solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, oct. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12513-x.
- [43] J. Tong *et al.*, « Carrier lifetimes of >1 ms in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells », *Science*, vol. 364, n° 6439, p. 475-479, 2019, doi: 10.1126/science.aav7911.
- [44] S. D. Stranks *et al.*, « Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber », *Science*, vol. 342, n° 6156, p. 341-344, oct. 2013, doi: 10.1126/science.1243982.
- [45] Q. Dong *et al.*, « Electron-hole diffusion lengths > 175 μ m in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals », *Science*, vol. 347, n° 6225, p. 967-970, févr. 2015, doi: 10.1126/science.aaa5760.
- [46] W.-J. Yin, T. Shi, et Y. Yan, « Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 10, p. 5253-5264, mars 2015, doi: 10.1021/jp512077m.
- [47] 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, n° 8, p. 1312-1317, avr. 2014, doi: 10.1021/jz500370k.
- [48] J. M. Ball et A. Petrozza, « Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells », *Nat. Energy*, vol. 1, n° 11, p. 1-13, oct. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.149.
- [49] G. Kapil *et al.*, « Tin–Lead Perovskite Solar Cells Fabricated on Hole Selective Monolayers », *ACS Energy Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 966-974, mars 2022, doi: 10.1021/acsenerylett.1c02718.

- [50] V. D’Innocenzo *et al.*, « Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, p. 3586, avr. 2014, doi: 10.1038/ncomms4586.
- [51] H. Zhu *et al.*, « Long-term operating stability in perovskite photovoltaics », *Nat. Rev. Mater.*, vol. 8, n° 9, p. 569-586, sept. 2023, doi: 10.1038/s41578-023-00582-w.
- [52] T. Ahmed Chowdhury, M. A. B. Zafar, M. S.-U. Islam, M. Shahinuzzaman, M. Aminul Islam, et M. Uddin Khandaker, « Stability of perovskite solar cells: issues and prospects », *RSC Adv.*, vol. 13, n° 3, p. 1787-1810, 2023, doi: 10.1039/D2RA05903G.
- [53] J. Wen et H. Tan, « Present status and future prospects for monolithic all-perovskite tandem solar cells », *Sci. China Mater.*, vol. 65, p. 3353-3360, sept. 2022, doi: 10.1007/s40843-022-2231-9.
- [54] Z. Li *et al.*, « Cost Analysis of Perovskite Tandem Photovoltaics », *Joule*, vol. 2, n° 8, p. 1559-1572, août 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.001.
- [55] P. Čulík *et al.*, « Design and Cost Analysis of 100 MW Perovskite Solar Panel Manufacturing Process in Different Locations », *ACS Energy Lett.*, vol. 7, n° 9, p. 3039-3044, sept. 2022, doi: 10.1021/acseenergylett.2c01728.
- [56] X. Tian et F. You, « Energy and Environmental Sustainability Assessment of Photovoltaics Transition toward Perovskite–Perovskite Tandems from the Attributional and Consequential Perspectives », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 33, p. 11247-11257, août 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c03927.
- [57] V. Babu, M. A. Mejia Escobar, R. Fuentes Pineda, M. Ścigaj, P. Spinelli, et K. Wojciechowski, « Toward up-scaling the four-terminal all-perovskite tandem solar modules on flexible substrates », *Mater. Today Energy*, vol. 28, p. 101073, août 2022, doi: 10.1016/j.mtener.2022.101073.
- [58] S. Kang *et al.*, « Ultrathin, lightweight and flexible perovskite solar cells with an excellent power-per-weight performance », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 3, p. 1107-1114, 2019, doi: 10.1039/C8TA10585E.
- [59] A. R. Kirmani *et al.*, « Unraveling radiation damage and healing mechanisms in halide perovskites using energy-tuned dual irradiation dosing », *Nat. Commun.*, vol. 15, n° 1, p. 696, janv. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-44876-1.
- [60] V. Romano, A. Agresti, R. Verduci, et G. D’Angelo, « Advances in Perovskites for Photovoltaic Applications in Space », *ACS Energy Lett.*, vol. 7, n° 8, p. 2490-2514, août 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.2c01099.
- [61] J. Bing, L. G. Caro, H. P. Talathi, N. L. Chang, D. R. McKenzie, et A. W. Y. Ho-Baillie, « Perovskite solar cells for building integrated photovoltaics—glazing applications », *Joule*, vol. 6, n° 7, p. 1446-1474, juill. 2022, doi: 10.1016/j.joule.2022.06.003.
- [62] Z. Guo, A. K. Jena, et T. Miyasaka, « Halide Perovskites for Indoor Photovoltaics: The Next Possibility », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 1, p. 90-95, janv. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.2c02268.
- [63] E. Bellini, « Enecoat, Toyota develop perovskite solar cells for vehicle-integrated applications – pv magazine International », *PV magazine*. Consulté le: 12 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pv-magazine.com/2023/07/03/enecoat-toyota-develop-perovskite-solar-cells-for-vehicle-integrated-applications/>
- [64] S.-P. Feng *et al.*, « Roadmap on commercialization of metal halide perovskite photovoltaics », *J. Phys. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 032501, juin 2023, doi: 10.1088/2515-7639/acc893.

- [65] H. D. Pham, T. C.-J. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson, et P. Sonar, « Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells », *Adv Energy Mater*, vol. 10, n° 13, p. 24, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903326.
- [66] T. Oku, « Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells », *Rev Adv Mater Sci*, vol. 59, n° 1, p. 264-305, mars 2020, doi: 10.1515/rams-2020-0015.
- [67] J. A. Vigil, A. Hazarika, J. M. Luther, et M. F. Toney, « $FA_x Cs_{1-x} Pbl_3$ Nanocrystals: Tuning Crystal Symmetry by A-Site Cation Composition », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 8, p. 2475-2482, août 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c01069.
- [68] R. He *et al.*, « Wide-bandgap organic–inorganic hybrid and all-inorganic perovskite solar cells and their application in all-perovskite tandem solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, n° 11, p. 5723-5759, 2021, doi: 10.1039/D1EE01562A.
- [69] J. Bing, S. Huang, et A. W. Y. Ho-Baillie, « A Review on Halide Perovskite Film Formation by Sequential Solution Processing for Solar Cell Applications », *Energy Technol.*, vol. 8, n° 4, p. 1901114, avr. 2020, doi: 10.1002/ente.201901114.
- [70] R. Swartwout, M. T. Hoerantner, et V. Bulović, « Scalable Deposition Methods for Large-Area Production of Perovskite Thin Films », *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 2, n° 2, p. 68-153, juin 2019, doi: 10.1002/eem2.12043.
- [71] M. Saliba *et al.*, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n–i–p) and Inverted (p–i–n) Architectures », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.
- [72] L. Li *et al.*, « High efficiency planar Sn–Pb binary perovskite solar cells: controlled growth of large grains via a one-step solution fabrication process », *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, n° 9, p. 2360-2367, 2017, doi: 10.1039/C6TC05325D.
- [73] Y. Dong *et al.*, « Trivalent-Neodymium Additive Modulated MAPbBr₃ Perovskite Nucleation and Growth: Ultrawide Processing Window for One-Step Fabrication of Efficient Light-Emitting Perovskites », *Adv. Electron. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 1901162, mars 2020, doi: 10.1002/aelm.201901162.
- [74] A. D. Taylor *et al.*, « A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent », *Nat. Commun.*, vol. 12, n° 1, p. 1878, déc. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22049-8.
- [75] M. Zhang *et al.*, « High-Efficiency Rubidium-Incorporated Perovskite Solar Cells by Gas Quenching », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 2, p. 438-444, févr. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00697.
- [76] F. Huang *et al.*, « Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells », *Nano Energy*, vol. 10, p. 10-18, nov. 2014, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.08.015.
- [77] G. Wang *et al.*, « Efficient perovskite solar cell fabricated in ambient air using one-step spin-coating », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 49, p. 43299-43303, 2016, doi: 10.1039/C6RA05893K.
- [78] Z. Guo *et al.*, « Improving the performance of lead acetate-based perovskite solar cells via solvent vapor annealing », *CrystEngComm*, vol. 21, n° 32, p. 4753-4762, 2019, doi: 10.1039/C9CE00724E.
- [79] M. Liu *et al.*, « High performance low-bandgap perovskite solar cells based on a high-quality mixed Sn–Pb perovskite film prepared by vacuum-assisted thermal annealing », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 34, p. 16347-16354, 2018, doi: 10.1039/c8ta05444d.

- [80] K. A. Bush *et al.*, « Controlling Thin-Film Stress and Wrinkling during Perovskite Film Formation », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 6, p. 1225-1232, juin 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.8b00544.
- [81] P. W. Fong *et al.*, « Printing High-Efficiency Perovskite Solar Cells in High-Humidity Ambient Environment—An In Situ Guided Investigation », *Adv. Sci.*, vol. 8, n° 6, p. 2003359, mars 2021, doi: 10.1002/advs.202003359.
- [82] J. Zhong, W. Wu, L. Ding, et D. Kuang, « Blade-coating Perovskite Films with Diverse Compositions for Efficient Photovoltaics », *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 4, n° 3, p. 277-283, juill. 2021, doi: 10.1002/eem2.12118.
- [83] Y. Deng, Q. Wang, Y. Yuan, et J. Huang, « Vividly colorful hybrid perovskite solar cells by doctor-blade coating with perovskite photonic nanostructures », *Mater. Horiz.*, vol. 2, n° 6, p. 578-583, oct. 2015, doi: 10.1039/C5MH00126A.
- [84] S.-W. Lee *et al.*, « Perovskites fabricated on textured silicon surfaces for tandem solar cells », *Commun. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 1-11, mars 2020, doi: 10.1038/s42004-020-0283-4.
- [85] M. Liu, M. B. Johnston, et H. J. Snaith, « Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition », *Nature*, vol. 501, n° 7467, p. 395-398, sept. 2013, doi: 10.1038/nature12509.
- [86] Y.-H. Chiang *et al.*, « Vacuum-Deposited Wide-Bandgap Perovskite for All-Perovskite Tandem Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 6, p. 2728-2737, juin 2023, doi: 10.1021/acseenergylett.3c00564.
- [87] G. Li, J. Y. L. Ho, M. Wong, et H.-S. Kwok, « Low cost, high throughput and centimeter-scale fabrication of efficient hybrid perovskite solar cells by closed space vapor transport », *Phys. Status Solidi Rrl*, vol. 10, n° 2, p. 128-198, févr. 2016, doi: 10.1002/pssr.201510386.
- [88] O. Schultz-Wittmann *et al.*, « Upscaling of Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells », *8th World Conf. Photovolt. Energy Convers.*, sept. 2022.
- [89] T. Moot *et al.*, « Choose Your Own Adventure: Fabrication of Monolithic All-Perovskite Tandem Photovoltaics », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 50, p. 2003312, déc. 2020, doi: 10.1002/adma.202003312.
- [90] A. D. Vos, « Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 13, n° 5, p. 839, mai 1980, doi: 10.1088/0022-3727/13/5/018.
- [91] F. Dimroth *et al.*, « Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, n° 1, p. 343-349, janv. 2016, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2501729.
- [92] J. Liu *et al.*, « Efficient and stable perovskite-silicon tandem solar cells through contact displacement by MgFx », *Science*, vol. 377, n° 6603, p. 302-306, juill. 2022, doi: 10.1126/science.abn8910.
- [93] A. Al-Ashouri *et al.*, « Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction », *Science*, vol. 370, n° 6522, p. 1300-1309, déc. 2020, doi: 10.1126/science.abd4016.
- [94] C. Wang, Z. Song, C. Li, D. Zhao, et Y. Yan, « Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Perovskites and Their Applications in All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv Funct Mater*, p. 30, 2019, doi: 10.1002/adfm.201808801.
- [95] Y. Wang *et al.*, « Recent progress in developing efficient monolithic all-perovskite tandem solar cells », *J. Semicond.*, vol. 41, n° 5, p. 051201, mai 2020, doi: 10.1088/1674-4926/41/5/051201.

- [96] X. Gu *et al.*, « Organic Solar Cell With Efficiency Over 20% and VOC Exceeding 2.1 V Enabled by Tandem With All-Inorganic Perovskite and Thermal Annealing-Free Process », *Adv. Sci.*, vol. 9, n° 28, p. 2200445, oct. 2022, doi: 10.1002/advs.202200445.
- [97] A. Bojar *et al.*, « Optical simulations and optimization of perovskite/CI(G)S tandem solar cells using the transfer matrix method », *J. Phys. Energy*, vol. 5, n° 3, p. 035001, mai 2023, doi: 10.1088/2515-7655/accf34.
- [98] R. K. Kothandaraman *et al.*, « Sputtered NiO Interlayer for Improved Self-Assembled Monolayer Coverage and Pin-Hole Free Perovskite Coating for Scalable Near-Infrared-Transparent Perovskite and 4-Terminal All-Thin-Film Tandem Modules », *Sol. RRL*, vol. n/a, n° n/a, p. 2400176, avr. 2024, doi: 10.1002/solr.202400176.
- [99] H. Hu *et al.*, « Triple-junction perovskite–perovskite–silicon solar cells with power conversion efficiency of 24.4% », *Energy Environ. Sci.*, vol. 17, n° 8, p. 2800-2814, févr. 2024, doi: 10.1039/D3EE03687A.
- [100] J. Wang *et al.*, « Halide homogenization for low energy loss in 2-eV-bandgap perovskites and increased efficiency in all-perovskite triple-junction solar cells », *Nat. Energy*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, janv. 2024, doi: 10.1038/s41560-023-01406-5.
- [101] V. Schaw, « Longi claims 34.6% efficiency for perovskite-silicon tandem solar cell – pv magazine International », PV magazine. Consulté le: 17 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pv-magazine.com/2024/06/14/longi-claims-34-6-efficiency-for-perovskite-silicon-tandem-solar-cell/>
- [102] L. Li *et al.*, « Flexible all-perovskite tandem solar cells approaching 25% efficiency with molecule-bridged hole-selective contact », *Nat. Energy*, vol. 7, p. 708-717, juin 2022, doi: 10.1038/s41560-022-01045-2.
- [103] J. Kurisinkal Pious *et al.*, « Revealing the Role of Tin Fluoride Additive in Narrow Bandgap Pb-Sn Perovskites for Highly Efficient Flexible All-Perovskite Tandem Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, n° 7, p. 10150-10157, févr. 2023, doi: 10.1021/acscami.2c19124.
- [104] H. Lai *et al.*, « High-Performance Flexible All-Perovskite Tandem Solar Cells with Reduced VOC-Deficit in Wide-Bandgap Subcell », *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n° 45, p. 2202438, déc. 2022, doi: 10.1002/aenm.202202438.
- [105] W. Wang, G. Yu, et S. Attique, « Dragon Mimic Shape Facilitate Ultrahigh-Performance Flexible All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 7, n° 7, p. 2201064, avr. 2023, doi: 10.1002/solr.202201064.
- [106] X. Yang *et al.*, « Design of Efficient Inverted NiOX-Based Three-Terminal Back-Contact All Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 34, n° 29, p. 2401508, juill. 2024, doi: 10.1002/adfm.202401508.
- [107] Y. Yao *et al.*, « A monolithic all-perovskite tandem solar cell with 2-T, 3-T and 4-T architecture integrated », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 259, p. 112376, août 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112376.
- [108] H. Schulte-Huxel, R. Witteck, S. Blankemeyer, et M. Köntges, « Optimal interconnection of three-terminal tandem solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 31, n° 12, p. 1350-1359, 2023, doi: 10.1002/ppp.3643.
- [109] H. Guan *et al.*, « Low-Dimensional 2-thiopheneethylammonium Lead Halide Capping Layer Enables Efficient Single-Junction Methylamine-Free Wide-Bandgap and Tandem Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, n° 30, p. 2300860, juill. 2024, doi: 10.1002/adfm.202300860.

- [110]X. Hu *et al.*, « Antimony Potassium Tartrate Stabilizes Wide-Bandgap Perovskites for Inverted 4-T All-Perovskite Tandem Solar Cells with Efficiencies over 26% », *Nano-Micro Lett.*, vol. 15, n° 1, p. 103, avr. 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01078-6.
- [111]Y. Dong *et al.*, « Interface Reactive Sputtering of Transparent Electrode for High-Performance Monolithic and Stacked Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 26, p. 2312704, juin 2024, doi: 10.1002/adma.202312704.
- [112]Z. Gao *et al.*, « Phase-stable wide-bandgap perovskites enabled by suppressed ion migration », *J. Energy Chem.*, vol. 96, p. 120-128, 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2024.03.065.
- [113]X. Hu *et al.*, « Tail states suppression via surface-modification of wide-bandgap perovskites for high-efficiency all-perovskite photovoltaic tandems », *Chem. Eng. J.*, vol. 489, p. 151379, juin 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151379.
- [114]Q.-Q. Chu, B. Cheng, et B. Fang, « Scalable and efficient all-perovskite tandem solar cells », *Matter*, vol. 5, n° 9, p. 2584-2586, sept. 2022, doi: 10.1016/j.matt.2022.07.026.
- [115]B. Abdollahi Nejad *et al.*, « Scalable two-terminal all-perovskite tandem solar modules with a 19.1% efficiency », *Nat. Energy*, vol. 7, n° 7, Art. n° 7, juill. 2022, doi: 10.1038/s41560-022-01059-w.
- [116]H. Gao *et al.*, « Homogeneous crystallization and buried interface passivation for perovskite tandem solar modules », *Science*, vol. 383, n° 6685, p. 855-859, févr. 2024, doi: 10.1126/science.adj6088.
- [117]Z. Song *et al.*, « All-Perovskite Tandem Photoelectrodes for Unassisted Solar Hydrogen Production », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 6, p. 2611-2619, juin 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c00654.
- [118]S. Sarker *et al.*, « A simulation based incremental study of stable perovskite-on-perovskite tandem solar device utilizing non-toxic tin and germanium perovskite », *Mater. Today Commun.*, vol. 32, p. 103881, août 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103881.
- [119]P. Kumar et A. Kumar, « Double Perovskite Tandem Solar Cells: Design and Performance Investigation of the Use of CABB and CCSC as Top and Bottom Cell Absorber Materials », *J. Electron. Mater.*, vol. 53, n° 6, p. 2736-2752, juin 2024, doi: 10.1007/s11664-024-11051-7.
- [120]F. Jiang *et al.*, « A two-terminal perovskite/perovskite tandem solar cell », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 4, p. 1208-1213, janv. 2016, doi: 10.1039/C5TA08744A.
- [121]J.-W. Lee, D.-K. Lee, D.-N. Jeong, et N.-G. Park, « Control of Crystal Growth toward Scalable Fabrication of Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, n° 47, p. 1807047, nov. 2019, doi: 10.1002/adfm.201807047.
- [122]K. T. Butler, J. M. Frost, et A. Walsh, « Band alignment of the hybrid halide perovskites CH₃NH₃PbCl₃, CH₃NH₃PbBr₃ and CH₃NH₃PbI₃ », *Mater. Horiz.*, vol. 2, n° 2, p. 228-231, févr. 2015, doi: 10.1039/C4MH00174E.
- [123]Md. H. Miah, M. U. Khandaker, Md. B. Rahman, M. Nur-E-Alam, et M. A. Islam, « Band gap tuning of perovskite solar cells for enhancing the efficiency and stability: issues and prospects », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 23, p. 15876-15906, doi: 10.1039/d4ra01640h.
- [124]J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, et S. I. Seok, « Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 4, p. 1367, avr. 2013, doi: 10.1021/nl400349b.
- [125]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, n° 3, p. 982, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.

- [126] D. M. Jang *et al.*, « Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 8, p. 5191-5199, août 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01430.
- [127] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, et M. D. McGehee, « Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics », *Chem. Sci.*, vol. 6, n° 1, p. 613-617, 2015, doi: 10.1039/C4SC03141E.
- [128] G. E. Eperon *et al.*, « The Role of Dimethylammonium in Bandgap Modulation for Stable Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 6, p. 1856-1864, juin 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00872.
- [129] J. Wen *et al.*, « Steric Engineering Enables Efficient and Photostable Wide-Bandgap Perovskites for All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 26, p. 2110356, juill. 2022, doi: 10.1002/adma.202110356.
- [130] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, et K. Zhu, « Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys », *Chem Mater*, vol. 28, n° 1, p. 284-292, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [131] L. Mao *et al.*, « Hybrid Dion–Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 10, p. 3775-3783, mars 2018, doi: 10.1021/jacs.8b00542.
- [132] P. Yadav *et al.*, « The Role of Rubidium in Multiple-Cation-Based High-Efficiency Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 40, p. 1701077, 2017, doi: 10.1002/adma.201701077.
- [133] E. L. Unger, L. Kegelmann, K. Suchan, D. Sörell, L. Korte, et S. Albrecht, « Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 23, p. 11401-11409, juin 2017, doi: 10.1039/C7TA00404D.
- [134] G. J. W. Aalbers, T. P. A. van der Pol, K. Datta, W. H. M. Remmerswaal, M. M. Wienk, et R. A. J. Janssen, « Effect of sub-bandgap defects on radiative and non-radiative open-circuit voltage losses in perovskite solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 15, n° 1, p. 1276, févr. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-45512-8.
- [135] K. Artuk *et al.*, « A Universal Perovskite/C60 Interface Modification via Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide for Perovskite Solar Cells And Perovskite-Silicon Tandems », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 21, p. 2311745, mai 2024, doi: 10.1002/adma.202311745.
- [136] R. He *et al.*, « Pure 2D Perovskite Formation by Interfacial Engineering Yields a High Open-Circuit Voltage beyond 1.28 V for 1.77-eV Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells », *Adv. Sci.*, vol. 9, n° 36, p. 2203210, déc. 2022, doi: 10.1002/advs.202203210.
- [137] S. Gharibzadeh *et al.*, « Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 21, p. 1803699, juin 2019, doi: 10.1002/aenm.201803699.
- [138] H. Chen *et al.*, « Regulating surface potential maximizes voltage in all-perovskite tandems », *Nature*, vol. 613, n° 7945, Art. n° 7945, janv. 2023, doi: 10.1038/s41586-022-05541-z.
- [139] J. Xu *et al.*, « Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems », *Science*, vol. 367, n° 6482, p. 1097-1104, mars 2020, doi: 10.1126/science.aaz5074.
- [140] F. Yang *et al.*, « Minimizing Interfacial Recombination in 1.8 eV Triple-Halide Perovskites for 27.5% Efficient All-Perovskite Tandems », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 6, p. 2307743, févr. 2024, doi: 10.1002/adma.202307743.
- [141] Z. Liu, J. Siekmann, B. Klingebiel, U. Rau, et T. Kirchartz, « Interface Optimization via Fullerene Blends Enables Open-Circuit Voltages of 1.35 V in CH₃NH₃Pb(I_{0.8}Br_{0.2})₃

- Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, n° 16, p. 2003386, avr. 2021, doi: 10.1002/aenm.202003386.
- [142] H. Cui *et al.*, « Lead halide coordination competition at buried interfaces for low VOC-deficits in wide-bandgap perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, n° 12, p. 5992-6002, déc. 2023, doi: 10.1039/D3EE02818F.
- [143] T. Nie *et al.*, « Amino-acid-type alkylamine additive for high-performance wide-bandgap perovskite solar cells », *Chem. Eng. J.*, vol. 468, p. 143341, juill. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143341.
- [144] Y. Yu *et al.*, « Synergistic Effects of Lead Thiocyanate Additive and Solvent Annealing on the Performance of Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 5, p. 1177-1182, mai 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00278.
- [145] M. Koc, M. Ameri, et S. Yerci, « Optical design of TCO-free interconnecting layer for all-perovskite tandem solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 119, n° 2, p. 021102, juill. 2021, doi: 10.1063/5.0048780.
- [146] M. Hermle, G. Létay, S. P. Philipps, et A. W. Bett, « Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 5, p. 409-418, 2008, doi: 10.1002/pip.824.
- [147] A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, et M. S. Wrighton, « The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, n° 11, p. 3671-3677, mai 1980, doi: 10.1021/ja00531a001.
- [148] M. De Bastiani, A. S. Subbiah, E. Aydin, F. H. Isikgor, T. G. Allen, et S. De Wolf, « Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells: physical principles, properties, processing and prospects », *Mater. Horiz.*, vol. 7, n° 11, p. 2791-2809, 2020, doi: 10.1039/D0MH00990C.
- [149] S. A. Johnson *et al.*, « Improving the barrier properties of tin oxide in metal halide perovskite solar cells using ozone to enhance nucleation », *Joule*, vol. 7, n° 12, p. 2873-2893, déc. 2023, doi: 10.1016/j.joule.2023.10.009.
- [150] J. A. Raiford *et al.*, « Enhanced Nucleation of Atomic Layer Deposited Contacts Improves Operational Stability of Perovskite Solar Cells in Air », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 47, p. 1902353, 2019, doi: 10.1002/aenm.201902353.
- [151] Z. Yu *et al.*, « Simplified interconnection structure based on C60/SnO_{2-x} for all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Energy*, vol. 5, n° 9, p. 657-665, sept. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0657-y.
- [152] Z. Ni, Z. Yu, et J. Huang, « Unveiling the ambipolar carrier transport property of SnO_{2-x} for multiple-functional interlayers in perovskite solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 119, n° 12, p. 123501, sept. 2021, doi: 10.1063/5.0066843.
- [153] M. Zhang et Z. Lin, « Efficient interconnecting layers in monolithic all-perovskite tandem solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, n° 8, p. 3152-3270, mai 2022, doi: 10.1039/D2EE00731B.
- [154] K. Datta *et al.*, « Monolithic All-Perovskite Tandem Solar Cells with Minimized Optical and Energetic Losses », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 11, p. 2110053, 2022, doi: 10.1002/adma.202110053.
- [155] Z. Cheng *et al.*, « Stable wide-bandgap perovskite solar cells for tandem applications », *Nano Energy*, vol. 127, p. 109708, août 2024, doi: 10.1016/j.nanoen.2024.109708.
- [156] W. Li, W. Cao, H. Zhou, X. Zhang, et K. Wang, « An amorphous MgF₂ anti-reflective thin film for enhanced performance of inverted organic-inorganic perovskite solar cells », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 4, p. 2757-2762, janv. 2024, doi: 10.1039/D3RA08456F.

- [157]J. Wang *et al.*, « Enhancing Photostability of Sn-Pb Perovskite Solar Cells by an Alkylammonium Pseudo-Halogen Additive », *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, n° 15, p. 2204115, mars 2023, doi: 10.1002/aenm.202204115.
- [158]A. R. Bowman *et al.*, « Relaxed Current Matching Requirements in Highly Luminescent Perovskite Tandem Solar Cells and Their Fundamental Efficiency Limits », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 612-620, févr. 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.0c02481.
- [159]Y. Gao *et al.*, « Performance optimization of monolithic all-perovskite tandem solar cells under standard and real-world solar spectra », *Joule*, vol. 6, n° 8, p. 1944-1963, août 2022, doi: 10.1016/j.joule.2022.06.027.
- [160]G. Shankar, P. Kumar, et B. Pradhan, « Synergetically Optimized Perovskite Subcells with a VOC beyond 2 V in Tandem Architecture », *Energy Fuels*, vol. 37, n° 16, p. 12291-12300, juin 2023, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00555.
- [161]H. Q. Tan, X. Zhao, A. Jiao, E. Birgersson, et H. Xue, « Optimizing bifacial all-perovskite tandem solar cell: How to balance light absorption and recombination », *Sol. Energy*, vol. 231, p. 1092-1106, janv. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2021.12.040.
- [162]A. U. Duha et M. F. Borunda, « Optimization of a Pb-free all-perovskite tandem solar cell with 30.85% efficiency », *Opt. Mater.*, vol. 123, p. 111891, janv. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111891.
- [163]P. Singh et A. Kumar, « Device optimization of FASnI₃ / MAPbI₃ tandem solar cells: evaluating carrier recombination and engineering parameters for high PCE », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 35, n° 14, p. 985, mai 2024, doi: 10.1007/s10854-024-12757-4.
- [164]X. Luo *et al.*, « Theoretical Analysis of All-Inorganic Wide Bandgap Perovskite/Sn-Based Narrow Bandgap Perovskite Tandem Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 7, n° 10, p. 2300081, mai 2023, doi: 10.1002/solr.202300081.
- [165]Y. Wang *et al.*, « Oxidation-resistant all-perovskite tandem solar cells in substrate configuration », *Nat. Commun.*, vol. 14, n° 1, p. 1819, mars 2023, doi: 10.1038/s41467-023-37492-y.
- [166]A. B. Djurišić *et al.*, « Perovskite solar cells - An overview of critical issues », *Prog. Quantum Electron.*, vol. 53, p. 1-37, mai 2017, doi: 10.1016/j.pquantelec.2017.05.002.
- [167]J. Seo, T. Song, S. Rasool, S. Park, et J. Y. Kim, « An Overview of Lead, Tin, and Mixed Tin-Lead-Based AB₃ Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 4, n° 5, p. 2200160, mai 2023, doi: 10.1002/aesr.202200160.
- [168]F. Zuo, S. T. Williams, P.-W. Liang, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, et A. K.-Y. Jen, « Binary-Metal Perovskites Toward High-Performance Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 37, p. 6454-6460, 2014, doi: 10.1002/adma.201401641.
- [169]G. E. Eperon *et al.*, « Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps », *Science*, vol. 354, n° 6314, p. 861-865, nov. 2016, doi: 10.1126/science.aaf9717.
- [170]R. Lin *et al.*, « All-perovskite tandem solar cells with 3D/3D bilayer perovskite heterojunction », *Nature*, vol. 620, p. 994-1000, juin 2023, doi: 10.1038/s41586-023-06278-z.
- [171]T. Ma *et al.*, « Hole Transport Layer-Free Low-Bandgap Perovskite Solar Cells for Efficient All-Perovskite Tandems », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 3, p. 2308240, 2024, doi: 10.1002/adma.202308240.
- [172]K. J. Savill, A. M. Ulatowski, M. D. Farrar, M. B. Johnston, H. J. Snaith, et L. M. Herz, « Impact of Tin Fluoride Additive on the Properties of Mixed Tin-Lead Iodide Perovskite Semiconductors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n° 52, p. 2005594, déc. 2020, doi: 10.1002/adfm.202005594.

- [173]A. Goyal, S. McKechnie, D. Pashov, W. Tumas, M. van Schilfgaarde, et V. Stevanovic, « Origin of Pronounced Nonlinear Band Gap Behavior in Lead–Tin Hybrid Perovskite Alloys », *Chem Mater*, vol. 30, n° 11, p. 3920-3928, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01695.
- [174]K. J. Savill, A. M. Ulatowski, et L. M. Herz, « Optoelectronic Properties of Tin–Lead Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 7, p. 2413-2426, juill. 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.1c00776.
- [175]C. Hilsum, « Simple empirical relationship between mobility and carrier concentration », *Electron. Lett.*, vol. 10, n° 13, p. 259-260, juin 1974, doi: 10.1049/el:19740205.
- [176]E. Burnstein, « Anomalous Optical Absorption Limit in InSb », *Phys Rev*, vol. 93, n° 3, p. 632-633, déc. 1953, doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [177]T. S. Moss, « The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide », *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, n° 10, p. 775, oct. 1954, doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.
- [178]J. R. Albani, *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*. Elsevier, 2011.
- [179]« Stokes shift », *Wikipedia*. 23 juin 2024. Consulté le: 28 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Stokes_shift&oldid=1230588574
- [180]J. C. Slater, « Atomic Radii in Crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 41, n° 10, p. 3199-3204, nov. 1964, doi: 10.1063/1.1725697.
- [181]C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, et M. G. Kanatzidis, « Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 15, p. 9019-9038, août 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
- [182]J. Cao *et al.*, « High-Performance Tin–Lead Mixed-Perovskite Solar Cells with Vertical Compositional Gradient », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 6, p. 2107729, 2022, doi: 10.1002/adma.202107729.
- [183]A. Gold-Parker *et al.*, « Acoustic phonon lifetimes limit thermal transport in methylammonium lead iodide », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, n° 47, p. 11905-11910, nov. 2018, doi: 10.1073/pnas.1812227115.
- [184]L. D. Whalley, J. M. Skelton, J. M. Frost, et A. Walsh, « Phonon anharmonicity, lifetimes, and thermal transport in CH₃NH₃PbI₃ from many-body perturbation theory », *Phys. Rev. B*, vol. 94, n° 22, p. 220301, déc. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.220301.
- [185]H. Liu *et al.*, « Modulated Crystallization and Reduced VOC Deficit of Mixed Lead–Tin Perovskite Solar Cells with Antioxidant Caffeic Acid », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 8, p. 2907-2916, août 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.1c01217.
- [186]S. Hu, J. Thiesbrummel, J. Pascual, M. Stollerfoht, A. Wakamiya, et H. J. Snaith, « Narrow Bandgap Metal Halide Perovskites for All-Perovskite Tandem Photovoltaics », *Chem. Rev.*, vol. 124, n° 7, p. 4079-4123, avr. 2024, doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00667.
- [187]H. Dong *et al.*, « Crystallization Dynamics of Sn-Based Perovskite Thin Films: Toward Efficient and Stable Photovoltaic Devices », *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n° 1, p. 2102213, 2022, doi: 10.1002/aenm.202102213.
- [188]A. R. Bowman *et al.*, « Microsecond Carrier Lifetimes, Controlled p-Doping, and Enhanced Air Stability in Low-Bandgap Metal Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 9, p. 2301-2307, sept. 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b01446.
- [189]D. Zhang, D. Li, Y. Hu, A. Mei, et H. Han, « Degradation pathways in perovskite solar cells and how to meet international standards », *Commun. Mater.*, vol. 3, n° 1, p. 1-14, août 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00281-z.

- [190] S. S. Dipta et A. Uddin, « Stability Issues of Perovskite Solar Cells: A Critical Review », *Energy Technol.*, vol. 9, n° 11, p. 2100560, nov. 2021, doi: 10.1002/ente.202100560.
- [191] V. M. Goldschmidt, « Die Gesetze der Krystallochemie », *Naturwissenschaften*, vol. 14, n° 21, p. 477-485, mai 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [192] B. Chen, S. Wang, Y. Song, C. Li, et F. Hao, « A critical review on the moisture stability of halide perovskite films and solar cells », *Chem. Eng. J.*, vol. 430, p. 132701, févr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132701.
- [193] C. Zheng et O. Rubel, « Unraveling the Water Degradation Mechanism of CH₃NH₃PbI₃ », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 32, p. 19385-19394, août 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05516.
- [194] Y.-B. Lu *et al.*, « Light enhanced moisture degradation of perovskite solar cell material CH₃NH₃PbI₃ », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 48, p. 27469-27474, déc. 2019, doi: 10.1039/C9TA10443G.
- [195] J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, et P. V. Kamat, « Transformation of the Excited State and Photovoltaic Efficiency of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite upon Controlled Exposure to Humidified Air », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 4, p. 1530-1538, févr. 2015, doi: 10.1021/ja511132a.
- [196] F. Schmidt *et al.*, « Organic solvent free PbI₂ recycling from perovskite solar cells using hot water », *J. Hazard. Mater.*, vol. 447, p. 130829, avr. 2023, doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.130829.
- [197] S.-W. Lee *et al.*, « UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 38150, déc. 2016, doi: 10.1038/srep38150.
- [198] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, et H. Nishino, « Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 30, p. 16995-17000, juill. 2014, doi: 10.1021/jp500449z.
- [199] T. Chen, J. Xie, et P. Gao, « Ultraviolet Photocatalytic Degradation of Perovskite Solar Cells: Progress, Challenges, and Strategies », *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 3, n° 6, p. 2100218, 2022, doi: 10.1002/aesr.202100218.
- [200] M. Hu *et al.*, « Sub-1.4eV bandgap inorganic perovskite solar cells with long-term stability », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 151, déc. 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13908-6.
- [201] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, et M. D. McGehee, « Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 5, p. 3418-3451, mars 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.
- [202] R. Prasanna *et al.*, « Design of low bandgap tin–lead halide perovskite solar cells to achieve thermal, atmospheric and operational stability », *Nat. Energy*, vol. 4, n° 11, p. 939-947, nov. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0471-6.
- [203] Y. Zhao, W. Zhou, Z. Han, D. Yu, et Q. Zhao, « Effects of ion migration and improvement strategies for the operational stability of perovskite solar cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 1, p. 94-106, janv. 2021, doi: 10.1039/D0CP04418K.
- [204] W. Tress, N. Marinova, T. Moehl, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, et M. Grätzel, « Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 3, p. 995-1004, mars 2015, doi: 10.1039/C4EE03664F.
- [205] D. Bryant *et al.*, « Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 5, p. 1655-1660, mai 2016, doi: 10.1039/C6EE00409A.

- [206]R. Guo *et al.*, « Degradation mechanisms of perovskite solar cells under vacuum and one atmosphere of nitrogen », *Nat. Energy*, vol. 6, n° 10, p. 977-986, oct. 2021, doi: 10.1038/s41560-021-00912-8.
- [207]C. Costa, M. Manceau, S. Duzellier, T. Nuns, et R. Cariou, « Perovskite solar cells under protons irradiation: From in-situ IV-monitoring to root cause degradation elucidation », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 257, p. 112388, mai 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112388.
- [208]M. Awais, R. L. Kirsch, V. Yeddu, et M. I. Saidaminov, « Tin Halide Perovskites Going Forward: Frost Diagrams Offer Hints », *ACS Mater. Lett.*, vol. 3, n° 3, p. 299-307, mars 2021, doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00571.
- [209]S. C. Bart, « What is the “Lanthanide Contraction”? », *Inorg. Chem.*, vol. 62, n° 9, p. 3713-3714, mars 2023, doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c00440.
- [210]L. Lanzetta *et al.*, « Degradation mechanism of hybrid tin-based perovskite solar cells and the critical role of tin (IV) iodide », *Nat. Commun.*, vol. 12, n° 1, p. 2853, mai 2021, doi: 10.1038/s41467-021-22864-z.
- [211]T. Leijtens, R. Prasanna, A. Gold-Parker, M. F. Toney, et M. D. McGehee, « Mechanism of Tin Oxidation and Stabilization by Lead Substitution in Tin Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 9, p. 2159-2165, sept. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00636.
- [212]M. I. Saidaminov *et al.*, « Conventional Solvent Oxidizes Sn(II) in Perovskite Inks », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 1153-1155, avr. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00402.
- [213]F. Fu *et al.*, « I₂ vapor-induced degradation of formamidinium lead iodide based perovskite solar cells under heat–light soaking conditions », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 10, p. 3074-3088, oct. 2019, doi: 10.1039/C9EE02043H.
- [214]Y. Zhou *et al.*, « How Photogenerated I₂ Induces I-Rich Phase Formation in Lead Mixed Halide Perovskites », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 1, p. 2305567, 2024, doi: 10.1002/adma.202305567.
- [215]P. Xu *et al.*, « Simultaneous Passivation of the SnO₂/Perovskite Interface and Perovskite Absorber Layer in Perovskite Solar Cells Using KF Surface Treatment », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n° 10, p. 10921-10930, oct. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01893.
- [216]L. Huerta Hernandez *et al.*, « The role of A-site composition in the photostability of tin–lead perovskite solar cells », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 6, n° 20, p. 4605-4613, 2022, doi: 10.1039/D2SE00663D.
- [217]T. Leijtens *et al.*, « Tin–lead halide perovskites with improved thermal and air stability for efficient all-perovskite tandem solar cells », *Sustain. Energy*, vol. 2, n° 11, p. 2450-2459, 2018, doi: 10.1039/c8se00314a.
- [218]P. Wu *et al.*, « Efficient and Thermally Stable All-Perovskite Tandem Solar Cells Using All-FA Narrow-Bandgap Perovskite and Metal-oxide-based Tunnel Junction », *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n° 48, p. 2202948, oct. 2022, doi: 10.1002/aenm.202202948.
- [219]D. Meggiolaro, L. Gregori, et F. De Angelis, « Formation of a Mixed Valence Sn₃F₈ Phase May Explain the SnF₂ Stabilizing Role in Tin-Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 5, p. 2373-2375, mai 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c00652.
- [220]J. Pascual *et al.*, « Fluoride Chemistry in Tin Halide Perovskites », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, n° 39, p. 21583-21591, 2021, doi: 10.1002/anie.202107599.
- [221]T. Nakamura *et al.*, « Sn(IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn(0) nanoparticle treatment of the precursor solution », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 3008, juin 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16726-3.

- [222] A. Uddin, M. Upama, H. Yi, et L. Duan, « Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review », *Coatings*, vol. 9, n° 2, p. 65, janv. 2019, doi: 10.3390/coatings9020065.
- [223] F. Yang *et al.*, « Rubidium Iodide Reduces Recombination Losses in Methylammonium-Free Tin-Lead Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, n° 19, p. 2204339, 2023, doi: 10.1002/aenm.202204339.
- [224] R. Lin *et al.*, « Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(ii) oxidation in precursor ink », *Nat. Energy*, vol. 4, n° 10, p. 864-873, oct. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0466-3.
- [225] Y. Liu *et al.*, « Tailoring Tensile Strain in Pb–Sn Perovskite Film for Efficient and Stable Narrow-Bandgap Perovskite Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 7, n° 21, p. 2300575, nov. 2023, doi: 10.1002/solr.202300575.
- [226] T. Jiang *et al.*, « Efficient MA-free Pb-Sn alloyed low-bandgap perovskite solar cells via surface passivation », *Nano Energy*, vol. 101, p. 107596, oct. 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107596.
- [227] S. Hu *et al.*, « Optimized carrier extraction at interfaces for 23.6% efficient tin–lead perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, n° 5, p. 2096-2107, mai 2022, doi: 10.1039/D2EE00288D.
- [228] K. D. G. I. Jayawardena *et al.*, « Approaching the Shockley–Queisser limit for fill factors in lead–tin mixed perovskite photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 2, p. 693-705, janv. 2020, doi: 10.1039/C9TA10543C.
- [229] Y. Deng *et al.*, « Recent advances in Pb–Sn mixed perovskite solar cells », *J. Energy Chem.*, vol. 73, p. 615-638, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.07.003.
- [230] F. Yang et K. Zhu, « Advances in Mixed Tin-Lead Narrow-Bandgap Perovskites for Single-Junction and All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 31, p. 2314341, août 2024, doi: 10.1002/adma.202314341.
- [231] R. M. I. Bandara, S. M. Silva, C. C. L. Underwood, K. D. G. I. Jayawardena, R. A. Sporea, et S. R. P. Silva, « Progress of Pb-Sn Mixed Perovskites for Photovoltaics: A Review », *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 5, n° 2, p. 370-400, 2022, doi: 10.1002/eem2.12211.
- [232] Q. Chen *et al.*, « Unveiling Roles of Tin Fluoride Additives in High-Efficiency Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, n° 29, p. 2101045, août 2021, doi: 10.1002/aenm.202101045.
- [233] C. Li *et al.*, « Reducing Saturation-Current Density to Realize High-Efficiency Low-Bandgap Mixed Tin-Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 3, p. 1803135, janv. 2019, doi: 10.1002/aenm.201803135.
- [234] D. Zhao *et al.*, « Efficient two-terminal all-perovskite tandem solar cells enabled by high-quality low-bandgap absorber layers », *Nat. Energy*, vol. 3, n° 12, p. 1093-1100, déc. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0278-x.
- [235] H. Kim, J. W. Lee, G. R. Han, S. K. Kim, et J. H. Oh, « Synergistic Effects of Cation and Anion in an Ionic Imidazolium Tetrafluoroborate Additive for Improving the Efficiency and Stability of Half-Mixed Pb-Sn Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 11, p. 2008801, mars 2021, doi: 10.1002/adfm.202008801.
- [236] Y. Xing *et al.*, « Managing iodine and tin based defects for efficient and stable mixed Sn-Pb perovskite solar cells », *Chem. Eng. J.*, vol. 462, p. 142122, avr. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142122.
- [237] C. Li *et al.*, « Vertically Aligned 2D/3D Pb–Sn Perovskites with Enhanced Charge Extraction and Suppressed Phase Segregation for Efficient Printable Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 5, p. 1386-1395, mai 2020, doi: 10.1021/acsenenergylett.0c00634.

- [238]N. Ghimire *et al.*, « Mitigating Open-Circuit Voltage Loss in Pb–Sn Low-Bandgap Perovskite Solar Cells via Additive Engineering », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n° 2, p. 1731-1742, févr. 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c02895.
- [239]R. Lin *et al.*, « All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation », *Nature*, vol. 603, n° 7899, Art. n° 7899, mars 2022, doi: 10.1038/s41586-021-04372-8.
- [240]X. Lian *et al.*, « Highly Efficient Sn/Pb Binary Perovskite Solar Cell via Precursor Engineering: A Two-Step Fabrication Process », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, n° 5, p. 1807024, févr. 2019, doi: 10.1002/adfm.201807024.
- [241]Q. Chen, J. Wu, J. T. Matondo, L. Bai, D. M. Maurice, et M. Guli, « Optimization of Bulk Defects in Sn/Pb Mixed Perovskite Solar Cells Through Synergistic Effect of Potassium Thiocyanate », *Sol. RRL*, vol. 4, n° 12, p. 2000584, 2020, doi: 10.1002/solr.202000584.
- [242]K. Xiao *et al.*, « All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm² using surface-anchoring zwitterionic antioxidant », *Nat. Energy*, vol. 5, n° 11, p. 870-880, nov. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-00705-5.
- [243]J. O. Obila, H. Lei, E. O. Ayieta, A. A. Ogacho, B. O. Aduda, et F. Wang, « Improving the efficiency and stability of tin-based perovskite solar cells using anilinium hypophosphite additive », *New J. Chem.*, vol. 45, n° 18, p. 8092-8100, 2021, doi: 10.1039/D1NJ00602A.
- [244]G. Kapil *et al.*, « Tin-Lead Perovskite Fabricated via Ethylenediamine Interlayer Guides to the Solar Cell Efficiency of 21.74% », *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, n° 25, p. 2101069, 2021, doi: 10.1002/aenm.202101069.
- [245]W. Ke *et al.*, « Narrow-Bandgap Mixed Lead/Tin-Based 2D Dion–Jacobson Perovskites Boost the Performance of Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n° 35, p. 15049-15057, sept. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c06288.
- [246]G. Kapil *et al.*, « Strain Relaxation and Light Management in Tin–Lead Perovskite Solar Cells to Achieve High Efficiencies », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 8, p. 1991-1998, août 2019, doi: 10.1021/acsenenergylett.9b01237.
- [247]M. T. Klug *et al.*, « Metal composition influences optoelectronic quality in mixed-metal lead–tin triiodide perovskite solar absorbers », *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, n° 6, p. 1776-1787, juin 2020, doi: 10.1039/D0EE00132E.
- [248]M. Girtan, R. Mallet, M. Socol, et A. Stanculescu, « On the Physical Properties PEDOT:PSS Thin Films », *Mater. Today Commun.*, vol. 22, p. 100735, mars 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100735.
- [249]J. Cameron et P. J. Skabara, « The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives », *Mater. Horiz.*, vol. 7, n° 7, p. 1759-1772, juill. 2020, doi: 10.1039/C9MH01978B.
- [250]J. Gasiorowski, R. Menon, K. Hingerl, M. Dachev, et N. S. Sariciftci, « Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives », *Thin Solid Films*, vol. 536, p. 211-215, juin 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.03.124.
- [251]E. Jin Bae, Y. Hun Kang, K.-S. Jang, et S. Yun Cho, « Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, janv. 2016, doi: 10.1038/srep18805.
- [252]H. Tang, Y. Shang, W. Zhou, Z. Peng, et Z. Ning, « Energy Level Tuning of PEDOT:PSS for High Performance Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 3, n° 2, p. 1800256, févr. 2019, doi: 10.1002/solr.201800256.

- [253]J. Zhou *et al.*, « Acidity Control of Interface for Improving Stability of All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, n° 31, p. 2300968, doi: 10.1002/aenm.202300968.
- [254]J. Zhu *et al.*, « Custom-tailored hole transport layer using oxalic acid for high-quality tin-lead perovskites and efficient all-perovskite tandems », *Sci. Adv.*, vol. 10, n° 16, p. eadl2063, avr. 2024, doi: 10.1126/sciadv.adl2063.
- [255]G. Xu *et al.*, « Integrating Ultrathin Bulk-Heterojunction Organic Semiconductor Intermediary for High-Performance Low-Bandgap Perovskite Solar Cells with Low Energy Loss », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n° 42, p. 1804427, oct. 2018, doi: 10.1002/adfm.201804427.
- [256]X. Liu *et al.*, « 20.7% highly reproducible inverted planar perovskite solar cells with enhanced fill factor and eliminated hysteresis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 5, p. 1622-1633, 2019, doi: 10.1039/C9EE00872A.
- [257]D. Chi *et al.*, « Composition and Interface Engineering for Efficient and Thermally Stable Pb–Sn Mixed Low-Bandgap Perovskite Solar Cells », *Adv Funct Mater*, vol. 28, n° 51, p. 1804603, déc. 2018, doi: 10.1002/adfm.201804603.
- [258]S. Shao *et al.*, « Enhancing the Performance of the Half Tin and Half Lead Perovskite Solar Cells by Suppression of the Bulk and Interfacial Charge Recombination », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 35, p. 1803703, août 2018, doi: 10.1002/adma.201803703.
- [259]Z. Yu *et al.*, « Solution-Processed Ternary Tin (II) Alloy as Hole-Transport Layer of Sn–Pb Perovskite Solar Cells for Enhanced Efficiency and Stability », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 49, p. 2205769, 2022, doi: 10.1002/adma.202205769.
- [260]J. Zhu *et al.*, « A donor–acceptor-type hole-selective contact reducing non-radiative recombination losses in both subcells towards efficient all-perovskite tandems », *Nat. Energy*, vol. 8, n° 7, Art. n° 7, juill. 2023, doi: 10.1038/s41560-023-01274-z.
- [261]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. Mater.*, vol. 32, n° 12, p. 2110069, mars 2022, doi: 10.1002/adfm.202110069.
- [262]Y. Fang, C. Bi, D. Wang, et J. Huang, « The Functions of Fullerenes in Hybrid Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 4, p. 782-794, avr. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00657.
- [263]Y.-C. Wang, X. Li, L. Zhu, X. Liu, W. Zhang, et J. Fang, « Efficient and Hysteresis-Free Perovskite Solar Cells Based on a Solution Processable Polar Fullerene Electron Transport Layer », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 21, p. 1701144, 2017, doi: 10.1002/aenm.201701144.
- [264]J. Warby *et al.*, « Understanding Performance Limiting Interfacial Recombination in pin Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n° 12, p. 2103567, 2022, doi: 10.1002/aenm.202103567.
- [265]M. De Bastiani *et al.*, « Mechanical Reliability of Fullerene/Tin Oxide Interfaces in Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 7, n° 2, p. 827-833, févr. 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02148.
- [266]G. Kapil *et al.*, « Highly Efficient 17.6% Tin–Lead Mixed Perovskite Solar Cells Realized through Spike Structure », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 6, p. 3600-3607, juin 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00701.
- [267]A. A. Said, J. Xie, et Q. Zhang, « Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells », *Nano-Micro Small*, vol. 15, n° 27, p. 1900854, juill. 2019, doi: 10.1002/sml.201900854.

- [268]C. Chen *et al.*, « Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 57, p. 35819-35826, juill. 2017, doi: 10.1039/C7RA06365B.
- [269]K. Liu *et al.*, « Reducing sputter induced stress and damage for efficient perovskite/silicon tandem solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n° 3, p. 1343-1349, janv. 2022, doi: 10.1039/D1TA09143C.
- [270]S. Asgary, H. M. Moghaddam, A. Bahari, et R. Mohammadpour, « Role of BCP layer on nonlinear properties of perovskite solar cell », *Sol. Energy*, vol. 213, p. 383-391, janv. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.11.040.
- [271]W. J. Jang, H. W. Jang, et S. Y. Kim, « Recent Advances in Wide Bandgap Perovskite Solar Cells: Focus on Lead-Free Materials for Tandem Structures », *Small Methods*, vol. 8, n° 2, p. 2300207, févr. 2024, doi: 10.1002/smt.202300207.
- [272]M. Wei *et al.*, « Combining Efficiency and Stability in Mixed Tin–Lead Perovskite Solar Cells by Capping Grains with an Ultrathin 2D Layer », *Adv Mater*, vol. 32, n° 12, p. 1907058, mars 2020, doi: 10.1002/adma.201907058.
- [273]R. Meng *et al.*, « Reductive 2D Capping Layers through Dopamine Salt Incorporation for Pb–Sn Mixed Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 12, p. 5206-5214, déc. 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c02039.
- [274]C. Chen, K. Liu, L. Tao, et Q. Hu, « High-performance CsPbI₂Br perovskite solar cells based on excess CsBr and ultra thin MgF₂ layer », *J. Alloys Compd.*, vol. 960, p. 170856, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170856.
- [275]J. Liu *et al.*, « Efficient and stable perovskite-silicon tandem solar cells through contact displacement by MgFx », *Science*, vol. 377, n° 6603, p. 302-306, juill. 2022, doi: 10.1126/science.abn8910.
- [276]Y. Luo *et al.*, « Enhanced Efficiency and Stability of Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Via Molecular Modification with Piperazinium Salt », *Adv. Energy Mater.*, vol. 14, n° 25, p. 2304429, mai 2024, doi: 10.1002/aenm.202304429.
- [277]Z. Yang, A. Rajagopal, et A. K.-Y. Jen, « Ideal Bandgap Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 47, p. 1704418, 2017, doi: 10.1002/adma.201704418.
- [278]K. Xiao *et al.*, « Scalable processing for realizing 21.7%-efficient all-perovskite tandem solar modules », *Science*, vol. 376, n° 6594, p. 762-767, mai 2022, doi: 10.1126/science.abn7696.
- [279]F. Berry *et al.*, « Light Management in Perovskite Photovoltaic Solar Cells: A Perspective », *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, n° 20, p. 2200505, mai 2022, doi: 10.1002/aenm.202200505.
- [280]B. Chen *et al.*, « Bifacial all-perovskite tandem solar cells », *Sci. Adv.*, vol. 8, n° 47, p. eadd0377, nov. 2022, doi: 10.1126/sciadv.add0377.
- [281]H. Heffner, M. Soldera, et A. F. Lasagni, « Optoelectronic performance of indium tin oxide thin films structured by sub-picosecond direct laser interference patterning », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, p. 9798, juin 2023, doi: 10.1038/s41598-023-37042-y.
- [282]E. L. Ralph et M. Wolf, « Effect of antireflection coatings and coverglasses on silicon solar cell performance », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 12, n° 9, p. 493-496, sept. 1965, doi: 10.1109/T-ED.1965.15534.
- [283]Y. Deng, X. Zheng, Y. Bai, Q. Wang, J. Zhao, et J. Huang, « Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules », *Nat. Energy*, vol. 3, n° 7, p. 560-566, juill. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0153-9.

- [284]J. Wang *et al.*, « Understanding the Film Formation Kinetics of Sequential Deposited Narrow-Bandgap Pb–Sn Hybrid Perovskite Films », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 22, p. 2000566, juin 2020, doi: 10.1002/aenm.202000566.
- [285]M. Xiao *et al.*, « A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n° 37, p. 9898-9903, 2014, doi: 10.1002/anie.201405334.
- [286]M. T. Sohail, M. Wang, M. Shareef, et P. Yan, « A review of ultrafast photonics enabled by metal-based nanomaterials: Fabrication, integration, applications and future perspective », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 137, p. 105127, mars 2024, doi: 10.1016/j.infrared.2024.105127.
- [287]N. Selvakumar et H. C. Barshilia, « Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, p. 1-23, mars 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.10.028.
- [288]P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, et T.-C. Jen, « New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, n° 1, p. 465-496, mai 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [289]W. Ananda, « External quantum efficiency measurement of solar cell », in *2017 15th International Conference on Quality in Research (QiR): International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, juill. 2017, p. 450-456. doi: 10.1109/QIR.2017.8168528.
- [290]J. H. Park, S. G. Ji, I. J. Park, S. K. Hwang, H. W. Lim, et J. Y. Kim, « Sub-cell characterization of two-terminal perovskite/silicon tandem solar cells », *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 3, n° 10, p. 101076, oct. 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.101076.
- [291]T.-H. Cheng et S.-H. Lin, « Detail Analysis of External Quantum Efficiency Measurement for Tandem Junction Solar Cells », *ECS Trans.*, vol. 64, n° 15, p. 47, août 2014, doi: 10.1149/06415.0047ecst.
- [292]C.-P. Kwan *et al.*, « Space-charge limited conduction in epitaxial chromia films grown on elemental and oxide-based metallic substrates », *AIP Adv.*, vol. 9, n° 5, p. 055018, mai 2019, doi: 10.1063/1.5087832.
- [293]P. N. Murgatroyd, « Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 3, n° 2, p. 151, févr. 1970, doi: 10.1088/0022-3727/3/2/308.
- [294]N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, by N.F. Mott and R.W. Gurney, 2d ed. in International series of monographs on physics. Oxford: Clarendon Press, 1940.
- [295]E. A. Duijnste, J. M. Ball, V. M. Le Corre, L. J. A. Koster, H. J. Snaith, et J. Lim, « Toward Understanding Space-Charge Limited Current Measurements on Metal Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 2, p. 376-384, févr. 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.9b02720.
- [296]V. M. Le Corre *et al.*, « Revealing Charge Carrier Mobility and Defect Densities in Metal Halide Perovskites via Space-Charge-Limited Current Measurements », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 3, p. 1087-1094, mars 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.0c02599.
- [297]R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [298]I. M. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, 2^e éd. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. doi: 10.1017/CBO9781139170529.
- [299]J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*, Butterworth-Heinemann. in Butterworths Monographs in Materials. 1984. Consulté le: 27 août 2024. [En ligne].

Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/fundamentals-of-energy-dispersive-x-ray-analysis/frs/978-0-408-11031-0>

- [300] C. Xiao *et al.*, « Mechanisms of Electron-Beam-Induced Damage in Perovskite Thin Films Revealed by Cathodoluminescence Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 48, p. 26803-27178, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09698.
- [301] R. Sharma *et al.*, « Effect of Air Exposure on Electron-Beam-Induced Degradation of Perovskite Films », *ACS Nanosci. Au*, vol. 3, n° 3, p. 230-240, mars 2023, doi: 10.1021/acsnanoscienceau.2c00065.
- [302] F. Blateyron, « Introduction to stylus profilometers - Surface Metrology Guide - Digital Surf », Digital Surf. Consulté le: 27 août 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://guide.digitalsurf.com/en/guide-stylus-profilometers.html>
- [303] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
- [304] E. I. Marchenko *et al.*, « Database of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Materials: Open-Access Collection of Crystal Structures, Band Gaps, and Atomic Partial Charges Predicted by Machine Learning », *Chem. Mater.*, vol. 32, n° 17, p. 7383-7388, sept. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02290.
- [305] S. Dolabella, A. Borzi, A. Dommann, et A. Neels, « Lattice Strain and Defects Analysis in Nanostructured Semiconductor Materials and Devices by High-Resolution X-Ray Diffraction: Theoretical and Practical Aspects », *Small Methods*, vol. 6, n° 2, p. 2100932, 2022, doi: 10.1002/smt.202100932.
- [306] A. J. Knight *et al.*, « Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskites: Influence of A-Site Cations », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 799-808, févr. 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.0c02475.
- [307] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, et D. P. Birnie III, « Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system », *Phys. Status Solidi B*, vol. 252, n° 8, p. 1700-1710, 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [308] T. A. Germer, J. C. Zwinkels, et B. K. Tsai, *Spectrophotometry*, Academic Press., vol. 46. 2014. Consulté le: 27 août 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://shop.elsevier.com/books/spectrophotometry/germer/978-0-12-386022-4>
- [309] D. Cahen et A. Kahn, « Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments », *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 4, p. 271-277, févr. 2003, doi: 10.1002/adma.200390065.
- [310] J. Endres *et al.*, « Electronic structure of the CsPbBr₃/polytriarylamine (PTAA) system », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, n° 3, p. 035304, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4974471.
- [311] J. Endres *et al.*, « Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites: A Combined Experimental–Theoretical Study », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 14, p. 2722-2729, juill. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b00946.
- [312] S. M. Park, A. Abtahi, A. M. Boehm, et K. R. Graham, « Surface Ligands for Methylammonium Lead Iodide Films: Surface Coverage, Energetics, and Photovoltaic Performance », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 3, p. 799-806, mars 2020, doi: 10.1021/acsenerylett.0c00054.
- [313] J.-P. Yang, F. Bussolotti, S. Kera, et N. Ueno, « Origin and role of gap states in organic semiconductor studied by UPS: as the nature of organic molecular crystals », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 42, p. 3002, sept. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa840f.
- [314] J. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, et K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Jill Chastain. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.

- [315] S. Béchu, M. Ralaiarisoa, A. Etcheberry, et P. Schulz, « Photoemission Spectroscopy Characterization of Halide Perovskites », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 26, p. 1904007, juill. 2020, doi: 10.1002/aenm.201904007.
- [316] T. Kirchartz, J. A. Márquez, M. Stolterfoht, et T. Unold, « Photoluminescence-Based Characterization of Halide Perovskites for Photovoltaics », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 26, p. 1904134, 2020, doi: 10.1002/aenm.201904134.
- [317] E. V. Péan, S. Dimitrov, C. S. D. Castro, et M. L. Davies, « Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 48, p. 28345-28358, déc. 2020, doi: 10.1039/D0CP04950F.
- [318] B. Krogmeier, F. Staub, D. Grabowski, U. Rau, et T. Kirchartz, « Quantitative analysis of the transient photoluminescence of CH₃NH₃PbI₃/PC61BM heterojunctions by numerical simulations », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, n° 5, p. 1027-1034, mai 2018, doi: 10.1039/C7SE00603A.
- [319] N. Moron, « Modélisation analytique et simulation numérique de la technique de photoluminescence modulée appliquée à des matériaux semi-conducteurs », Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03547580>
- [320] N. Moron, B. Bérenguer, J. Alvarez, et J.-P. Kleider, « Analytical model of the modulated photoluminescence in semiconductor materials », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 10, p. 105103, mars 2022, doi: 10.1088/1361-6463/ac39c4.
- [321] A. L. Patterson, « The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination », *Phys. Rev.*, vol. 56, n° 10, p. 978-982, nov. 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [322] W. Ke, I. Spanopoulos, C. C. Stoumpos, et M. G. Kanatzidis, « Myths and reality of HPbI₃ in halide perovskite solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 4785, nov. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07204-y.
- [323] L. Zhu *et al.*, « Solvent-molecule-mediated manipulation of crystalline grains for efficient planar binary lead and tin triiodide perovskite solar cells », *Nanoscale*, vol. 8, n° 14, p. 7621-7630, 2016, doi: 10.1039/C6NR00301J.
- [324] W. Yan *et al.*, « Hot-Carrier Cooling Regulation for Mixed Sn-Pb Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 18, p. 2312170, mai 2024, doi: 10.1002/adma.202312170.
- [325] J. Werner *et al.*, « Improving Low-Bandgap Tin–Lead Perovskite Solar Cells via Contact Engineering and Gas Quench Processing », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 4, p. 1215-1223, avr. 2020, doi: 10.1021/acsenenerglett.0c00255.
- [326] M. Chockalingam, N. Darwish, G. Le Saux, et J. J. Gooding, « Importance of the Indium Tin Oxide Substrate on the Quality of Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids », *Langmuir*, vol. 27, n° 6, p. 2545-2552, mars 2011, doi: 10.1021/la104464w.
- [327] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, et J. Huang, « Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 7747, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8747.
- [328] D. Y. Heo *et al.*, « Effect of lead thiocyanate ions on performance of tin-based perovskite solar cells », *J. Power Sources*, vol. 458, p. 228067, mai 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228067.
- [329] Y. M. Yang *et al.*, « Characterizations and Understanding of Additives Induced Passivation Effects in Narrow-Bandgap Sn–Pb Alloyed Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 23, p. 12560-12567, juin 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c03213.
- [330] J. H. Lambert, *I. H. Lambert ... Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Augustae Vindelicorum : sumptibus viduae Eberhardi Klett typis Chistophori

Petri Detleffsen, 1760, 1760. Consulté le: 23 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: http://archive.org/details/TO0E039861_TO0324_PNI-2733_000000

- [331] Y. Yu *et al.*, « Improving the Performance of Formamidinium and Cesium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells using Lead Thiocyanate Additives », *ChemSusChem*, vol. 9, n° 23, p. 3288-3297, 2016, doi: 10.1002/cssc.201601027.
- [332] W. Ke *et al.*, « Employing Lead Thiocyanate Additive to Reduce the Hysteresis and Boost the Fill Factor of Planar Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 26, p. 5214-5221, 2016, doi: 10.1002/adma.201600594.
- [333] E. O. Filatova et A. S. Konashuk, « Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 35, p. 20755-20761, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06843.
- [334] H. Bao *et al.*, « Samarium-Doped Nickel Oxide for Superior Inverted Perovskite Solar Cells: Insight into Doping Effect for Electronic Applications », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 34, p. 2102452, 2021, doi: 10.1002/adfm.202102452.
- [335] Y. Xiang *et al.*, « Enhanced Performance for Planar Perovskite Solar Cells with Samarium-Doped TiO₂ Compact Electron Transport Layers », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 37, p. 20150-20157, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05880.
- [336] N. Ur Rahman *et al.*, « Simultaneous enhancement in performance and UV-light stability of organic-inorganic perovskite solar cells using a samarium-based down conversion material », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 1, p. 322-329, 2019, doi: 10.1039/C8TA09362H.
- [337] Z. Molenda *et al.*, « Redox-active ions unlock substitutional doping in halide perovskites », *Mater. Horiz.*, vol. 10, n° 8, p. 2845-2853, juill. 2023, doi: 10.1039/D3MH00663H.
- [338] K. Hamada *et al.*, « Pb-free Sn Perovskite Solar Cells Doped with Samarium Iodide », *Chem. Lett.*, vol. 48, n° 8, p. 836-839, août 2019, doi: 10.1246/cl.190163.
- [339] C.-Y. Ou, S. Som, C.-H. Lu, K. K. Gupta, et R. Chaurasiya, « Photovoltaic characteristics and computational simulation of samarium-ion doped Cu(In, Ga)Se₂ thin films prepared via a non-vacuum coating process », *J. Alloys Compd.*, vol. 881, p. 160377, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160377.
- [340] F. Bernoux *et al.*, « Ellipsométrie Théorie », 10 juin 2003, *Techniques de l'ingénieur*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-optique-et-photonique-42143210/ellipsometrie-r6490/>
- [341] L. Robert, « Spectroscopic ellipsometer », FEMTO-ST. Consulté le: 30 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.femto-st.fr/en/Technology-center/MIMENTO-Technology-Centre/Available-resources/Characterization/spectroscopic-ellipsometer>
- [342] M. M. Junda et N. J. Podraza, « Optical properties of soda lime float glass from 3 nm to 148 nm (0.41 meV to 8.38 eV) by spectroscopic ellipsometry », *Surf. Sci. Spectra*, vol. 25, n° 1, p. 016001, mai 2018, doi: 10.1116/1.5024390.
- [343] M. Gaillet, « Lorentz Dispersion Model ».
- [344] R. A. Synowicki, « Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants », *Thin Solid Films*, vol. 313-314, p. 394-397, févr. 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00853-5.
- [345] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, et R. Bartolino., « Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude-Lorentz model », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 16, p. 7203-7211, mai 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.064.

- [346]H. Li *et al.*, « A review of characterization of perovskite film in solar cells by spectroscopic ellipsometry », *Sol. Energy*, vol. 212, p. 48-61, déc. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.10.066.
- [347]M. Gaillet, « New Amorphous Dispersion Formula », p. 4.
- [348]K. Ghimire, D. Zhao, Y. Yan, et N. J. Podraza, « Optical response of mixed methylammonium lead iodide and formamidinium tin iodide perovskite thin films », *AIP Adv.*, vol. 7, n° 7, p. 075108, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4994211.
- [349]S. Manzoor *et al.*, « Optical modeling of wide-bandgap perovskite and perovskite/silicon tandem solar cells using complex refractive indices for arbitrary-bandgap perovskite absorbers », *Opt. Express*, vol. 26, n° 21, p. 27441, oct. 2018, doi: 10.1364/OE.26.027441.
- [350]S. L. Ren *et al.*, « Ellipsometric determination of the optical constants of C₆₀ (Buckminsterfullerene) films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, n° 21, p. 2678-2680, nov. 1991, doi: 10.1063/1.105907.
- [351]Z. T. Liu, C. Y. Kwong, C. H. Cheung, A. B. Djurišić, Y. Chan, et P. C. Chui, « The characterization of the optical functions of BCP and CBP thin films by spectroscopic ellipsometry », *Synth. Met.*, vol. 150, n° 2, p. 159-163, avr. 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.02.001.
- [352]D. E. Aspnes, J. B. Theeten, et F. Hottier, « Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry », *Phys. Rev. B*, vol. 20, n° 8, p. 3292-3302, oct. 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.20.3292.
- [353]H. Fujiwara, J. Koh, P. I. Rovira, et R. W. Collins, « Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 16, p. 10832-10844, avr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.10832.
- [354]C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, et H.-W. Lin, « Optical properties of organometal halide perovskite thin films and general device structure design rules for perovskite single and tandem solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 17, p. 9152-9159, 2015, doi: 10.1039/C4TA05237D.
- [355]CROWM. Université de Ljubljana, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://lpvo.fe.uni-lj.si/en/software/crowm/>
- [356]M. Polyanskiy, « Refractive index database ». Consulté le: 7 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ag&page=Johnson#google_vignette
- [357]P. B. Johnson et R. W. Christy, « Optical Constants of the Noble Metals », *Phys. Rev. B*, vol. 6, n° 12, p. 4370-4379, déc. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [358]G. Shankar, P. Kumar, et B. Pradhan, « All-perovskite two-terminal tandem solar cell with 32.3% efficiency by numerical simulation », *Mater. Today Sustain.*, vol. 20, p. 100241, déc. 2022, doi: 10.1016/j.mtsust.2022.100241.
- [359]N. Shrivastav, S. Kashyap, J. Madan, M. K. A. Mohammed, M. K. Hossain, et R. Pandey, « An efficient all-perovskite two terminal monolithic tandem solar cell with improved photovoltaic parameters: A theoretical prospect », *Optik*, vol. 281, p. 170821, juin 2023, doi: 10.1016/j.ijleo.2023.170821.
- [360]X. Zhao, H. Q. Tan, E. Birgersson, et H. Xue, « Elucidating the underlying physics in a two-terminal all-perovskite tandem solar cell: A guideline towards 30% power conversion efficiency », *Sol. Energy*, vol. 231, p. 716-731, janv. 2022, doi: 10.1016/j.solener.2021.11.029.

- [361]C. Das *et al.*, « Atomic Layer-Deposited Aluminum Oxide Hinders Iodide Migration and Stabilizes Perovskite Solar Cells », *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 1, n° 7, p. 100112, juill. 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100112.
- [362]E. Choi *et al.*, « Synergetic Effect of Aluminum Oxide and Organic Halide Salts on Two-Dimensional Perovskite Layer Formation and Stability Enhancement of Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, n° 39, p. 2301717, 2023, doi: 10.1002/aenm.202301717.
- [363]A. Eshaghi et A. Graeli, « Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates “thickness effect” », *Optik*, vol. 125, n° 3, p. 1478-1481, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jjleo.2013.09.011.
- [364]J. Zhou *et al.*, « Mixed tin-lead perovskites with balanced crystallization and oxidation barrier for all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 15, n° 1, p. 2324, mars 2024, doi: 10.1038/s41467-024-46679-w.
- [365]A. F. Palmstrom *et al.*, « Enabling Flexible All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 9, p. 2193-2204, sept. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.05.009.
- [366]W. Wang *et al.*, « Effect of Methanol Addition on the Resistivity and Morphology of PEDOT:PSS Layers on Top of Carbon Nanotubes for Use as Flexible Electrodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 16, p. 8789-8797, avr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01327.
- [367]X. S. Rozhkova, A. K. Aimukhanov, B. R. Ilyassov, et A. K. Zeinidenov, « The role of alcoholic solvents in PEDOT:PSS modification as hole transport layers for polymer solar cells », *Opt. Mater.*, vol. 131, p. 112708, sept. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112708.
- [368]R. He *et al.*, « Improving interface quality for 1-cm² all-perovskite tandem solar cells », *Nature*, vol. 618, n° 7963, Art. n° 7963, juin 2023, doi: 10.1038/s41586-023-05992-y.
- [369]« 20% more powerful tandem solar panels enter commercial use for the first time in the US », Oxford PV. Consulté le: 23 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.oxfordpv.com/news/20-more-powerful-tandem-solar-panels-enter-commercial-use-first-time-us>
- [370]L. Wagner *et al.*, « The resource demands of multi-terawatt-scale perovskite tandem photovoltaics », *Joule*, vol. 8, n° 4, p. 1142-1160, avr. 2024, doi: 10.1016/j.joule.2024.01.024.
- [371]J. H. Heo et S. H. Im, « CH₃NH₃PbBr₃-CH₃NH₃PbI₃ Perovskite-Perovskite Tandem Solar Cells with Exceeding 2.2 V Open Circuit Voltage », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 25, p. 5121-5125, 2016, doi: 10.1002/adma.201501629.
- [372]R. Sheng *et al.*, « Monolithic Wide Band Gap Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells with Organic Recombination Layers », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 49, p. 27256-27262, déc. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05517.
- [373]D. Forgács *et al.*, « Efficient Monolithic Perovskite/Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 8, p. 1602121, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602121.
- [374]A. Rajagopal *et al.*, « Highly Efficient Perovskite-Perovskite Tandem Solar Cells Reaching 80% of the Theoretical Limit in Photovoltage », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 34, p. 1702140, sept. 2017, doi: 10.1002/adma.201702140.
- [375]D. P. McMeekin *et al.*, « Solution-Processed All-Perovskite Multi-junction Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 2, p. 387-401, févr. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.01.007.
- [376]H. Gao *et al.*, « Thermally Stable All-Perovskite Tandem Solar Cells Fully Using Metal Oxide Charge Transport Layers and Tunnel Junction », *Sol. RRL*, vol. 5, n° 12, p. 2100814, 2021, doi: 10.1002/solr.202100814.

- [377]Z. Yu *et al.*, « Gradient Doping in Sn–Pb Perovskites by Barium Ions for Efficient Single-Junction and Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 16, p. 2110351, 2022, doi: 10.1002/adma.202110351.
- [378]L. Yan *et al.*, « 2D/3D heterostructured CsPbI₂Br solar cells: a choice for a monolithic all-perovskite tandem device », *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, n° 28, p. 14799-14809, juill. 2022, doi: 10.1039/D2TA03627D.
- [379]C. Wang *et al.*, « A universal close-space annealing strategy towards high-quality perovskite absorbers enabling efficient all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Energy*, vol. 7, n° 8, Art. n° 8, août 2022, doi: 10.1038/s41560-022-01076-9.
- [380]X. Zhou *et al.*, « Suppressing Nonradiative Losses in Wide-Band-Gap Perovskites Affords Efficient and Printable All-Perovskite Tandem Solar Cells with a Metal-Free Charge Recombination Layer », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 1, p. 502-512, déc. 2022, doi: 10.1021/acsenerylett.2c02156.
- [381]Y. Zhao *et al.*, « Reduced 0.418 V VOC-deficit of 1.73 eV wide-bandgap perovskite solar cells assisted by dual chlorides for efficient all-perovskite tandems », *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, n° 5, p. 2080-2089, mars 2023, doi: 10.1039/D2EE04087E.
- [382]H. Bi *et al.*, « Perovskite Solar Cells Consisting of PTAA Modified with Monomolecular Layer and Application to All-Perovskite Tandem Solar Cells with Efficiency over 25% », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, n° 32, p. 2300089, août 2023, doi: 10.1002/adfm.202300089.
- [383]J. Luo *et al.*, « Improved Carrier Management via a Multifunctional Modifier for High-Quality Low-Bandgap Sn–Pb Perovskites and Efficient All-Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 35, n° 22, p. 2300352, juin 2023, doi: 10.1002/adma.202300352.
- [384]L. Huang *et al.*, « Efficient Narrow-Bandgap Mixed Tin-Lead Perovskite Solar Cells via Natural Tin Oxide Doping », *Adv. Mater.*, vol. 35, n° 32, p. 2301125, août 2023, doi: 10.1002/adma.202301125.
- [385]D. Yu *et al.*, « Electron-withdrawing organic ligand for high-efficiency all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Energy*, vol. 9, p. 298-307, janv. 2024, doi: 10.1038/s41560-023-01441-2.
- [386]S. Tan *et al.*, « Sustainable thermal regulation improves stability and efficiency in all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 15, n° 1, p. 4136, mai 2024, doi: 10.1038/s41467-024-48552-2.
- [387]M. M. Tavakoli, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et Z. Fan, « Large-Grain Tin-Rich Perovskite Films for Efficient Solar Cells via Metal Alloying Technique », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 11, p. 1705998, 2018, doi: 10.1002/adma.201705998.
- [388]Y. Ogomi *et al.*, « CH₃NH₃Sn_xPb(1-x)I₃ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 6, p. 1004-1011, mars 2014, doi: 10.1021/jz5002117.
- [389]C.-M. Tsai *et al.*, « Role of Tin Chloride in Tin-Rich Mixed-Halide Perovskites Applied as Mesoscopic Solar Cells with a Carbon Counter Electrode », *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n° 6, p. 1086-1093, déc. 2016, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00514.
- [390]A. Rajagopal, P.-W. Liang, C.-C. Chueh, Z. Yang, et A. K.-Y. Jen, « Defect Passivation via a Graded Fullerene Heterojunction in Low-Bandgap Pb–Sn Binary Perovskite Photovoltaics », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 11, p. 2531-2539, nov. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00847.
- [391]H. Jin *et al.*, « Alumina Nanoparticle Interfacial Buffer Layer for Low-Bandgap Lead-Tin Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, n° 35, p. 2303012, août 2023, doi: 10.1002/adfm.202303012.

- [392]Y. Tao *et al.*, « Bidirectional Anions Gathering Strategy Afford Efficient Mixed Pb□Sn Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 19, n° 20, p. 2207480, mai 2023, doi: 10.1002/sml.202207480.
- [393]W. Liao *et al.*, « Fabrication of Efficient Low-Bandgap Perovskite Solar Cells by Combining Formamidinium Tin Iodide with Methylammonium Lead Iodide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 38, p. 12360-12363, sept. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b08337.
- [394]D. Zhao *et al.*, « Low-bandgap mixed tin–lead iodide perovskite absorbers with long carrier lifetimes for all-perovskite tandem solar cells », *Nat. Energy*, vol. 2, n° 4, p. 17018, avr. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.18.
- [395]D. He *et al.*, « Accelerated Redox Reactions Enable Stable Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 63, n° 4, p. e202317446, janv. 2024, doi: 10.1002/anie.202317446.
- [396]N. Yan *et al.*, « Ligand-Anchoring-Induced Oriented Crystal Growth for High-Efficiency Lead-Tin Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, n° 27, p. 2201384, juill. 2022, doi: 10.1002/adfm.202201384.
- [397]K. Zhang *et al.*, « Impact of 2D Ligands on Lattice Strain and Energy Losses in Narrow-Bandgap Lead–Tin Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, n° 42, p. 2303455, oct. 2023, doi: 10.1002/adfm.202303455.
- [398]W. Chen *et al.*, « Regulating Interfacial Defect and Stress in Tin-Lead Perovskite Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. n/a, n° n/a, p. 2300896, déc. 2023, doi: 10.1002/solr.202300896.
- [399]T. Kong, Y. Zhang, X. Liu, et D. Bi, « Multifunctional Effects of Biguanide Derivative in the Application of Highly Efficient Tin-Lead Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 20, n° 13, p. 2307206, mars 2024, doi: 10.1002/sml.202307206.
- [400]D.-T. Wu *et al.*, « Enhancing the Efficiency and Stability of Tin-Lead Perovskite Solar Cells via Sodium Hydroxide Dedoping of PEDOT:PSS », *Small Methods*, vol. n/a, n° n/a, p. 2400302, avr. 2024, doi: 10.1002/smt.202400302.
- [401]J. Wang *et al.*, « Multifunctional anion-cation modulation engineering for Sn-Pb perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 128, p. 109851, sept. 2024, doi: 10.1016/j.nanoen.2024.109851.
- [402]S. Huang *et al.*, « Efficient Ideal-Bandgap Tin–Lead Alloyed Inorganic Perovskite Solar Cells Enabled by Structural Dimension Engineering », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, n° 20, p. 2200891, oct. 2022, doi: 10.1002/adom.202200891.
- [403]H. Hoppe, M. Seeland, et B. Muhsin, « Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, p. 119-126, févr. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.037.
- [404]B. Roose, K. Dey, M. R. Fitzsimmons, Y.-H. Chiang, P. J. Cameron, et S. D. Stranks, « Electrochemical Impedance Spectroscopy of All-Perovskite Tandem Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 9, n° 2, p. 442-453, févr. 2024, doi: 10.1021/acscenergylett.3c02018.
- [405]A. Z. Chen, B. J. Foley, J. H. Ma, M. R. Alpert, J. S. Niezgoda, et J. J. Choi, « Crystallographic orientation propagation in metal halide perovskite thin films », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 17, p. 7796-7800, mai 2017, doi: 10.1039/C7TA02203D.
- [406]Y. Sun *et al.*, « Preferred Film Orientation to Achieve Stable and Efficient Sn–Pb Binary Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 9, p. 10822-10836, mars 2021, doi: 10.1021/acscami.0c19014.
- [407]D. Kiermasch, L. Gil-Escrig, H. J. Bolink, et K. Tvingstedt, « Effects of Masking on Open-Circuit Voltage and Fill Factor in Solar Cells », *Joule*, vol. 3, n° 1, p. 16-26, janv. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2018.10.016.

Annexes

Annexe 1. Chapitre 1	192
Annexe 2. Chapitre 2	199
Annexe 2.1. Procédés de fabrication	199
Annexe 2.2. Caractérisations	200
Annexe 3. Chapitre 3	203
Annexe 3.1. Motivations et choix initiaux	203
Annexe 3.2. Influence du SnF ₂	203
Annexe 3.3. Adaptation du design des cellules	203
Annexe 3.3.1. Problématiques et analyses de pertes	204
Annexe 3.3.2. Optimisation du design et calcul de gain	210
Annexe 3.3.3. Mise en pratique et comparaison des designs	214
Annexe 3.4. Optimisation de la couche de transport de trous	215
Annexe 3.4.1. Figures supplémentaires	215
Annexe 3.4.2. Etudes supplémentaires sur l'interface couche de transport de trous et pérovskite	218
Annexe 3.5. Passivation du volume de la pérovskite	222
Annexe 3.6. Passivation de surface de la pérovskite	229
Annexe 4. Chapitre 4	232
Annexe 4.1. Simulations	232
Annexe 4.2. Variation du ratio I/Br dans la cellule à grande énergie de bande interdite	238
Annexe 4.3. Optimisations jonction de recombinaison	242
Annexe 4.4. Optimisations des cellules solaires tandem	248
Annexe 4.4.1. Importance du design	248
Annexe 4.4.2. Figures supplémentaires	250

Annexe 1. Chapitre 1

Tableau annexe 1 – Détails des performances de cellules tandem toutes pérovskites.

Année	Empilement	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Aire (cm ²)	PCE (%)	Ref
2016	FTO/bl- TiO ₂ /MAPbBr ₃ /HTM/PEDOT:PSS/M APbI ₃ /PCBM/Au	2,25	8,3	56	0,096	10,4	[111]
2016	c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro- OMeTAD/PEDOT:PSS/PEI/PCBM:PEI /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/hc- PEDOT:PSS	1,89	6,61	56	/	7,0	[120]
2016	ITO/NiO _x /FA _{0,83} CS _{0,17} Pb(I _{0,83} Br _{0,17}) ₃ /P CBM/SnO ₂ /ZTO/ITO/PEDOT:PSS/FA ₀ ,75CS _{0,25} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃ /PCBM/BCP/Ag	1,66 1,76	14,5 13,5	70 56	0,200 1,000	16,9 13,3	[169]
2017	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MAPbBr ₃ /Spiro- OMeTAD/PEDOT:PSS/C ₆₀ /MAPbI ₃ /S piro-OMeTAD/Au	1,96	6,4	41	/	5,1	[372]
2017	ITO/TiO ₂ /IPH/FA _{0,6} CS _{0,4} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ / TaTm/TaTm:F ₆ - TCNNQ/C ₆₀ :PhIm/C ₆₀ /MAPbI ₃ /TaTm /TaTm:F ₆ /TNNQ/Au	2,29	9,83	80,3	0,0264	18,1	[373]
2017	ITO/NiO _x /MA _{0,9} CS _{0,1} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ / Bis-C ₆₀ /ITO/ PEDOT:PSS/MASn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃ /IC ₆₀ BA/Bi s-C ₆₀ /Ag	1,98	12,7	73	0,100	18,4	[374]
2018	ITO/PTAA/FA _{0,6} CS _{0,4} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ / SnO ₂ /ITO/PEDOT:PSS/FA _{0,75} CS _{0,25} Sn ₀ ,5Pb _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	1,81	14,8	70	/	19,1	[217]
2018	ITO/PTAA/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ / BCP/Ag/MoO _x /ITO/PEDOT:PSS/(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) 0,4/PCBM/BCP/Ag	1,92	14	78	0,105	21,0	[234]
2019	ITO/PTAA/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ / BCP/Ag/MoO _x /ITO/PEDOT:PSS/(FAS nI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) _{0,4} /PCBM/BCP/Ag	1,94	15,0	80,3	0,105	23,4	[43]
2019	ITO/PolyTPD/PFNBr/DMA _{0,1} FA _{0,6} CS ₀ ,3PbI _{0,8} Br _{0,2}) ₃ /LiF/C ₆₀ /PEIE/AZO/IZO/ PEDOT:PSS/FA _{0,75} CS _{0,25} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃ /C ₆ 0/BCP/Au	1,88	16	77	/	23,1	[365]
2019	ITO/PTAA/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ / SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	1,96 1,945	15,6 14,0	81 82,0	0,073 1,050	24,8 22,1	[224]
2019	FTO/SnO ₂ /PCBM/FA _{0,83} CS _{0,17} Pb(I _{0,7} B r _{0,3}) ₃ /Spiro- OMeTAD/PEDOT:PSS/ITO NPs/PCBM/MAPbI ₃ /Spiro- OMeTAD/Ag	2,18	11,5	63	0,919	15,2	[375]
2019	ITO/NiO/VNBP/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,7} MA ₀ ,3Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	2,012	15,5	79,3	1,050	24,7	[242]
2019	ITO/PTAA/FA _{0,6} CS _{0,4} Pb(I _{0,65} Br _{0,35}) ₃ /C ₆ 0/SnO ₂ /ITO/PEDOT:PSS/PTAA/C ₆₀ ,05 FA _{0,5} MA _{0,45} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	1,99	15,1	77	0,080	23	[42]

2020	ITO/PTAA/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/CS _{0,1} FA _{0,7} MA _{0,2} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	1,967	15	80,4	0,074	23,7	[272]
2021	ITO/W-NiOx/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /ITO NCS/E-NiOx/FA _{0,8} CS _{0,2} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Cu	1,9	15,4	80,4	0,049	23,5	[376]
2022	ITO/NiO/VNPB/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	2,03	16,5	79,9	0,049	26,7	[239]
2022	ITO/PTAA/FA _{0,8} CS _{0,2} PbI ₂ Br/C ₆₀ /SnO ₂ /GO/PEDOT:PSS/CS _{0,2} FA _{0,8} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ +BaI ₂ /C ₆₀ /BCP/Cu	2,03	15,8	79,4	0,059	25,6	[377]
		2,01	15,8	76,2	0,94	24,2	
2022	ITO/NiO/VNPB/DMA _{0,1} FA _{0,5} CS _{0,4} Pb(I _{0,75} Br _{0,25}) ₃ (MAPbCl ₃) _y /SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	2,046	16	80,1	/	26,2	[129]
2022	IOH/2PACz/K _{0,05} CS _{0,05} (FA _{0,6} MA _{0,4}) _{0,9} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /Choline Chloride/C ₆₀ /SnO _x /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,66} MA _{0,34} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /CdI/C ₆₀ /BCP/Ag	1,95	15,8	75	0,09	23,1	[154]
2022	MgF ₂ /Glass/I:OH/2PACz/FA _{0,8} CS _{0,2} (I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /LiF/C ₆₀ /SnO _x /Au/PEDOT:PSS(IPA)/CS _x (FA _{0,83} MA _{0,17}) _(1-x) Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Cu	1,93	14,2	71	1,75	19,4	[115]
2022	ITO/SnO ₂ /2D/3D CsPbI ₂ Br/spiro-OMeTAD/PEDOT:PSS/C ₆₀ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Ag	2,33	8,04	54,5	0,04	10,22	[378]
2022	ITO/NiO/VNPB/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,6} MA _{0,4} Pb _{0,4} Sn _{0,6} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	1,96	15,41	0,83	0,09	25,05	[379]
2022	ITO/NiOx/Me4PACz/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO _x /Au/PEDOT:PSS/CS _{0,05} FA _{0,7} MA _{0,25} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /SnO _x /Ag	2,19	15,1	0,83	0,049	27,4	[138]
2022	ITO/NiOx/VNPB/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /ITO-NCS/FAPb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /SnO _x /Cu	2,026	16,2	80,3	0,049	26,3	[218]
2022	ITO/MeO-2PACz/FA _{0,6} CS _{0,4} Pb(I _{0,72} Br _{0,28}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ -x/GO/SnOCl/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	2,05	16,2	79,3	0,059	26,3	[259]
2023	ITO/PTAA/FA _{0,9} CS _{0,1} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /PCBM/SnO ₂ /PEDOT:PSS/FA _{0,4} MA _{0,6} Pb _{0,6} Sn _{0,4} I ₃ /PCBM/BCP/Ag	2,05	14,7	78,7	0,09	23,7	[380]
2023	ITO/PTAA/PFNBr/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /ITO/PEDOT:PSS/(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) _{0,4} /C ₆₀ /BCP/Cu	2,115	15,29	82,5	0,09	26,68	[381]
2023	ITO/PTAA/4,3BuPACz/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /IZO/PEDOT:PSS/CS	1,814	17,12	81,3	0,1	25,24	[382]

2024	ITO/NiO _x /Me- 2PACz/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ / SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	2,11	16,65	80,23	0,07	28,24	[364]
2024	ITO/Me- 4PACz/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,7} Br _{0,3}) ₃ /C ₆₀ / SnO ₂ /Au/PEDOT:PSS/CS _{0,1} FA _{0,7} MA _{0,2} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃ /C ₆₀ /SnO ₂ /Ag	2,16	15,6	81	0,09	27,2	[386]
2024	ITO/2F/FA _{0,8} CS _{0,2} Pb(I _{0,6} Br _{0,4}) ₃ /C ₆₀ / SnO ₂ /IZO/OA- PEDOT:PSS/CS _{0,1} FA _{0,6} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I 3/C ₆₀ / SnO ₂ /Cu	2,14	15,69	82,83	0,0576	27,81	[254]

Tableau annexe 2 – Détails des performances des cellules simple jonction NBG avec indications des additifs et traitements de surface (T.S.) utilisés.

Année	Pérovskite	Additifs	T.S.	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/ cm ²)	FF (%)	Aire (cm ²)	PCE (%)	Ref
2018	MASn _{0,5} Pb _{0,5} Cl _{3-x}	-	-	0,7	24,7	71,1	0,04	12,3	[79]
2016	MASn _{0,1} Pb _{0,9} I ₃	-	-	0,78	19	78	0,031	9,95	[323]
2014	MASn _{0,15} Pb _{0,85} I ₃	-	-	0,77	19,5	67	0,031	10,1	[168]
2017	MASn _{0,25} Pb _{0,75} I ₃	-	-	0,76	24	68	0,16	12,08	[72]
2018	MASn _{0,3} Pb _{0,7} I ₃	-	-	0,772	20,3	66,4	0,1	10,41	[387]
2014		-	-	0,42	20,4	50	0,002	4,2	[388]
2016		SnF ₂	-	0,584	20,6	60,3	0,4	7,3	[389]
	MASn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃								
2017		SnF ₂	-	0,84	25,5	67	0,1	14,4	[374]
2017		SnF ₂	-	0,87	26,1	69	0,102	15,61	[390]
2018	MASn _{0,62} Pb _{0,38} I ₃	-	-	0,796	25,5	69,2	0,1	14	[387]
2018	MASn _{0,8} Pb _{0,2} I ₃	-	-	0,673	19,1	55,4	0,1	7,07	[387]
2016	FA _{0,75} CS _{0,25} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂	-	0,74	26,7	71	0,2	14,1	[169]

2018		SnF ₂	-	0,72	27,6	66	-	13,3	[217]
2018		SnF ₂ + MACl + FAH	-	0,76	27,6	74	-	15,6	
2017		SnF ₂	-	0,798	32	78	0,06	19,9	[325]
			-	0,781	30,6	74,4	1	17,5	
2019		SnF ₂	-	0,72	30,8	75	0,1	16,6	[202]
2023		SnF ₂	EDAI ₂	0,86	32	70,6	0,138	19,4	[86]
2022		SnF ₂ + PEAl + Pb(SCN) ₂	-	0,795	30,4	79,1	-	19,12	[226]
2023	FA _{0,83} CS _{0,17} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,823	31,4	77,8	0,1	20,12	[223]
2023		SnF ₂ + Sn ⁰	EDA	0,8	27,73	79	0,25	17,47	[391]
2022		SnF ₂ +PEACl+Bal ₂ +RbI+BHC	BDA	0,89	32,2	80,9	-	23,2	[259]
2023	FA _{0,8} CS _{0,2} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂ +PEACl+Bal ₂ +RbI+BHC + OABF ₄	BDA	0,876	33,8	80	0,059	23,7	[157]
2023		SnF ₂ +Pb(SCN) ₂ +GA(SCN)+PEABr+RbI	3-Apy	31,5	0,86	81,3	0,08	22,0	[253]
2018	FA _{0,7} CS _{0,3} Sn _{0,7} Pb _{0,3} I ₃	-	-	0,78	23,6	74	0,06	13,6	[94]
2023	FA _{0,8} MA _{0,2} Pb _{0,8} Sn _{0,2} I ₃	SnF ₂ + MASCN + MAAC	EDAI + PEAl	0,88	31,42	80,6	0,063	22,14	[392]
2017		SnF ₂	-	0,795	26,86	70,6	0,12	15,08	[393]
2017		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,853	28,5	72,5	0,105	17,6	[394]
2018		-	-	0,82	29,29	71,8	0,105	17,29	[234]
2018		SnF ₂ + Cl	-	0,84	29,4	74,4	0,105	18,4	
2018	(FASnI ₃) _{0,6} (MAPbI ₃) _{0,4}	SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,86	27,92	75,1	0,1	18,03	[255]
2019		SnF ₂	-	0,783	27,22	74,36	0,04	15,85	[252]
2019		SnF ₂ + GuaSCN	-	0,83	30,5	80	0,105	20,4	[43]
2019		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,847	28,92	69,5	0,12	17,3	[233]

2019		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂ + Br	-	0,888	28,72	74,6	0,12	19,03	
2020		SnF ₂ + GuaSCN + TRP	-	0,843	30,58	80,34	-	20,7	[224]
2022		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,86	31,29	80,1	0,09	21,5	[379]
2023		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂ + V(acac) ₃	-	0,846	31,23	80,3	0,08	21,22	[395]
2024		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,911	32,02	77,1	0,098	22,5	[171]
2018		?	-	0,75	30,56	76	0,1	17,6	[266]
2020		Pb(SCN) ₂ + SnF ₂ + 3AMP	-	0,88	28,6	79,7	0,09	20,1	[245]
2021	FA _{0,5} MA _{0,5} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	SnF ₂ + Pb(SCN) ₂	-	0,78	30,1	73,5	0,12	17,3	[235]
2021		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂ + IMBF ₄	-	0,81	31,4	75,2	0,12	19,1	
2023		SnF ₂ + GuaSCN	DAHCl	0,86	32,02	80,75	-	22,31	[273]
2019		SnF ₂ + TRP	-	0,831	31,4	80,8	0,049	21,1	[224]
2020		SnF ₂ + FSA + TRP	-	0,85	31,6	80,8	0,049	21,7	[242]
2020		SnF ₂ + FSA + TRP	-	0,832	30,4	74,4	1	18,8	
2022		SnF ₂ + FSA + TRP + CF3-PA	-	0,841	33	80	0,049	22,2	[239]
2022		SnF ₂ + Sn + PDA	-	0,83	30,94	78,08	0,09	20,03	[396]
2023		SnF ₂ + GlyHCl + NH ₄ SCN + SnO _x	EDA	0,88	30,42	79,76	0,09	22,16	[384]
2023	FA _{0,7} MA _{0,3} Pb _{0,5} Sn _{0,5} I ₃	SnF ₂ + Pb(SCN) + GUA-PEAI	-	0,81	30,6	80,9	0,064	20	[397]
2023		SnF ₂ + CF3-PA	3D WBG	0,873	33	82,6	0,049	23,8	[170]
2023		SnF ₂ + Pb(SCN) ₂ + GlyHCl	2-AA	0,87	31,98	77,97	0,07	21,57	[398]
2023		SnF ₂	PZBGACl	0,85	32,6	79	-	22	[399]
2024		SnF ₂ + CPGCl	EDA _{l2}	0,88	32,77	80,11	0,07	23,15	[364]
2020	Cs _{0,1} FA _{0,7} MA _{0,2} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂	-	0,813	30,3	78,9	0,049	19,4	[272]

2024		SnC ₂ O ₄	-	0,888	32,4	81,2	0,09	23,36	[324]
2024		SnF ₂ + o-CB	-	0,877	32,19	82,9	0,09	23,4	[386]
2023		SnF ₂ + NH ₄ SCN + CysHCl	CysHCl	0,865	31,59	81,06	0,058	22,15	[383]
2023	Cs _{0,1} FA _{0,6} MA _{0,3} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂ + NH ₄ SCN	EDA	0,872	32,55	81,89	0,058	23,24	[260]
2022		SnF ₂ + NH ₄ SCN + GlyHCl	EDAI ₂	0,89	32,5	82	0,16	23,6	[227]
2024		SnF ₂ + NH ₄ SCN	EDAI ₂	0,868	32,42	80,16	0,058	22,56	[254]
2022	FA _{0,5} MA _{0,45} EA _{0,05} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂ + HBA + EAI	-	0,88	31,4	79,8	-	22,02	[182]
2021	Cs _{0,025} FA _{0,475} MA _{0,5} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I _{2,925} Br _{0,075}	SnF ₂ + GuaSCN + EDA + Br	-	0,86	31,9	80	0,1	21,7	[244]
2022		SnF ₂ + GuaSCN + EDA + Br	-	0,88	33,1	80	0,1	23,3	[49]
2024		SnF ₂ + GuaSCN + PbO + Br + GlyHCl	EDAI ₂	0,89	31,6	80,2	-	22,6	[400]
2019	Cs _{0,05} FA _{0,5} MA _{0,45} Sn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂ + Cd	PCBM	0,85	30,2	79	0,08	20,3	[42]
2018	FASn _{0,5} Pb _{0,5} I ₃	SnF ₂	-	0,782	28,51	73	0,04	16,27	[258]
2024		SnF ₂ + MAAC + MACl	EDAI ₂	0,875	31,87	76,1	0,05	21,22	[401]
2019	FASn _{0,3} Pb _{0,7} I ₃	MASCN	-	0,78	26,46	79	0,06	16,26	[240]
2018	FASn _{0,25} Pb _{0,75} I ₃	SnF ₂	-	0,81	28,23	75,4	0,086	17,25	[257]
2018		SnF ₂	-	0,79	25,05	71,88	0,086	14,24	
2020	CsSn _{0,4} Pb _{0,6} I ₃	SnF ₂ -3FACl + (4AMP)I ₂ surface passivation	-	0,774	25,87	66,7	0,105	13,37	[200]
2022	CsSn _{0,3} Pb _{0,7} I ₃	PEAI + SnF ₂	-	0,83	24,8	71,3	-	14,6	[402]

Annexe 2. Chapitre 2

Annexe 2.1. Procédés de fabrication

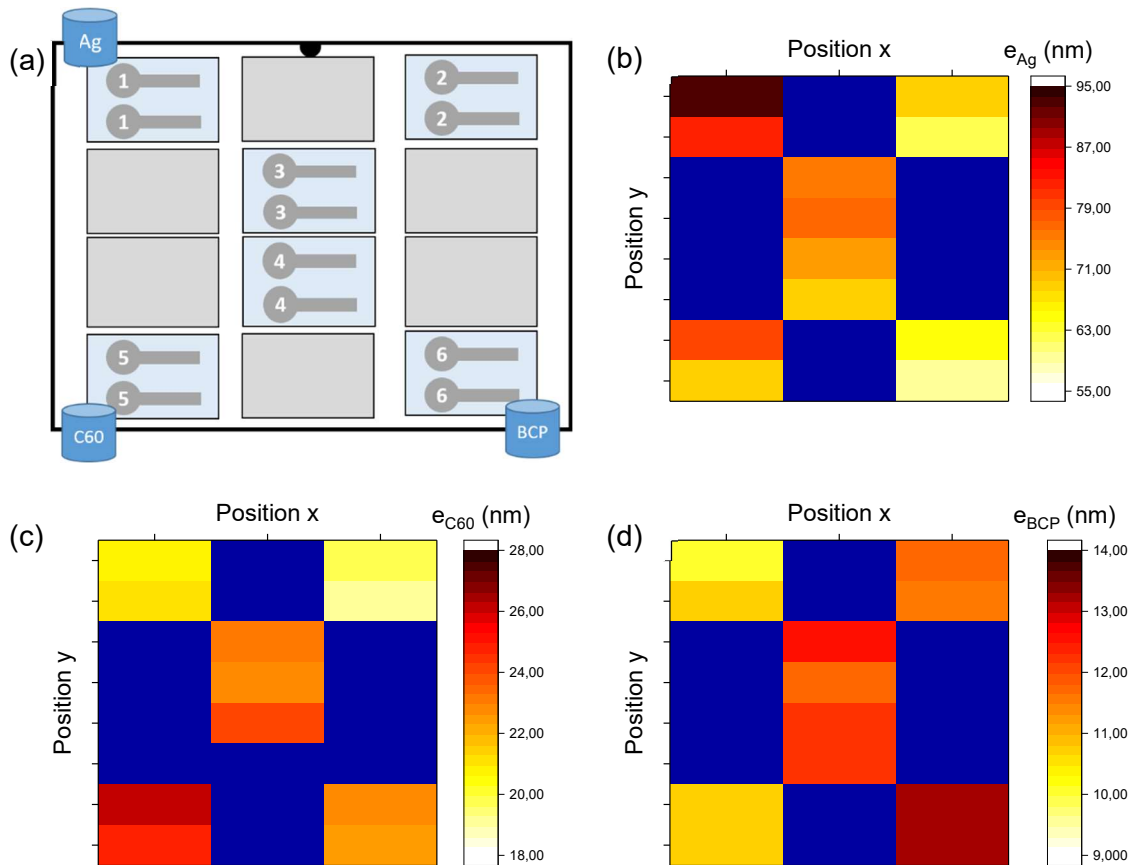


Figure annexe 1 – (a) Position des échantillons tests dans le bâti d'évaporation thermique avec indication de la position des sources. (b) Mesures des épaisseurs des échantillons en fonction de leur position sur le porte substrat pour (b) l'Ag, (c) le C₆₀ et (d) la BCP.

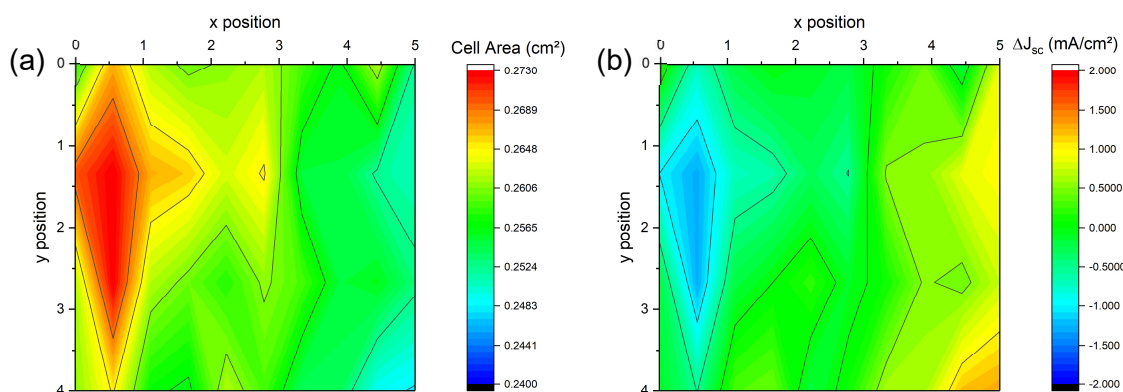


Figure annexe 2 – (a) Aire des cellules et (b) variation du J_{sc} pour une cellule de référence de 0,26 cm² délivrant 27 mA/cm², en fonction de la position des échantillons dans le porte substrat. L'aire des cellules change car l'aire de l'électrode d'argent varie en fonction de la position du substrat dans le porte échantillon. Les variations d'épaisseur de l'argent n'influence pas les performances car la résistance de feuille (R_s) varie peu.

Annexe 2.2. Caractérisations

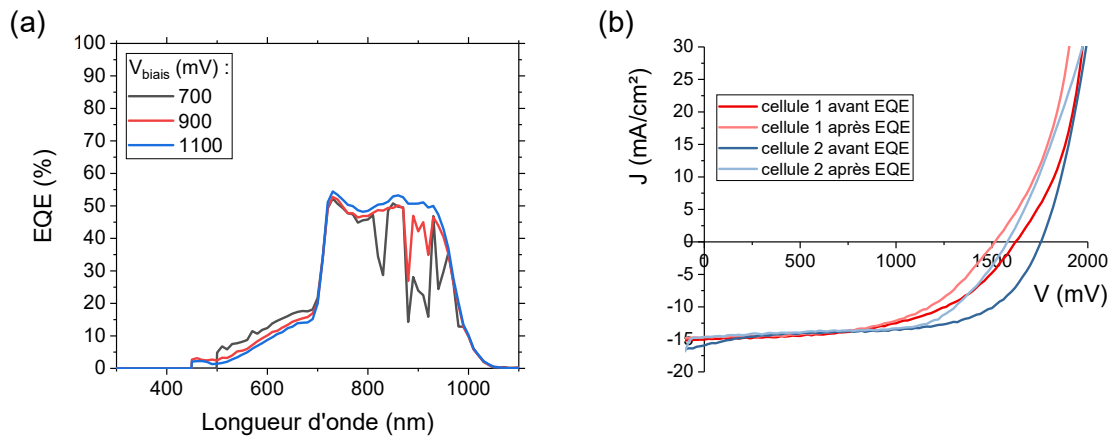


Figure annexe 3 – (a) Spectres EQE d'une cellule tandem PK/PK avec biais de tension variable et un biais lumineux par une LED bleue. (b) Courbes JV de cellules avant et après mesures EQE à l'air.

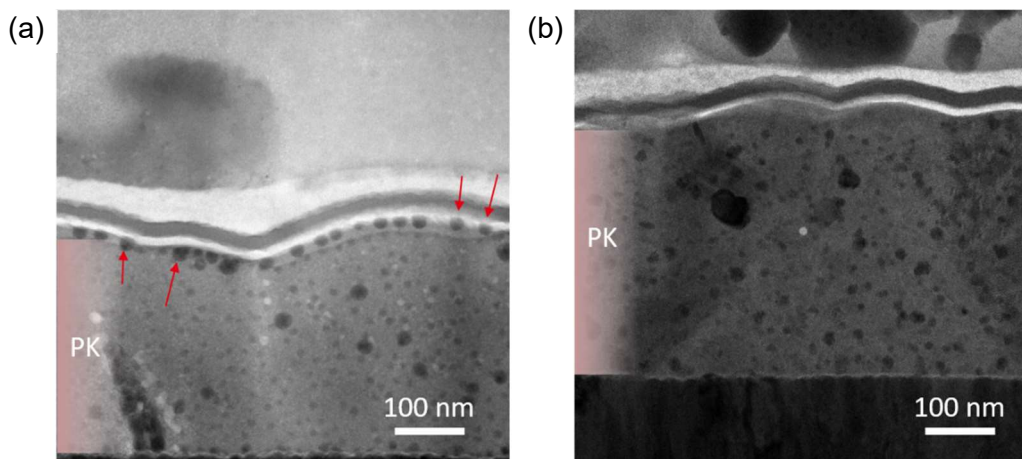


Figure annexe 4 – Images TEM pour un échantillon avec PK préparée au (a) FIB avec annotations des dégradations (flèches) et (b) FIB cryogénique sans dégradations apparentes.

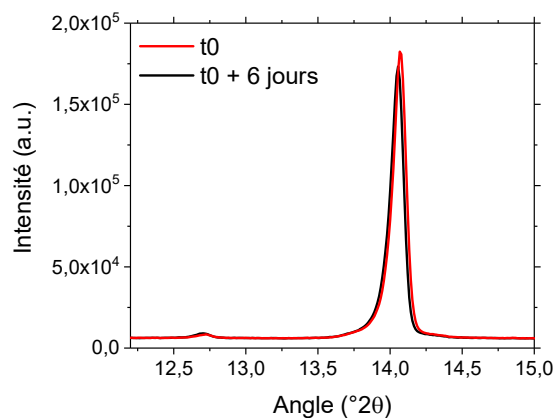


Figure annexe 5 – Diffractogramme zoomé sur le pic (011)/(001) d'une PK NBG à t0 et 6 jours après stockage en BAG.

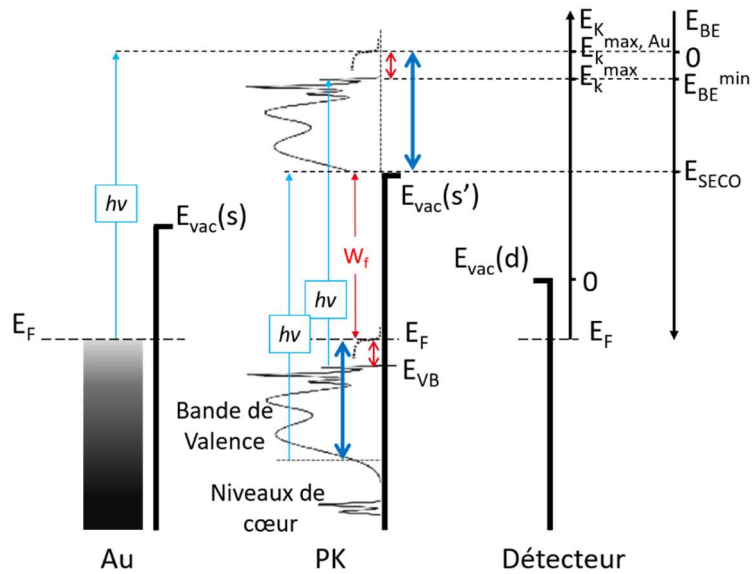


Figure annexe 6 – Schéma des niveaux énergétiques pour la compréhension de la détection des électrons récupérés par le détecteur lors d'une mesure UPS. L'exemple utilise un échantillon métal d'Au et un échantillon semi-conducteur de PK.

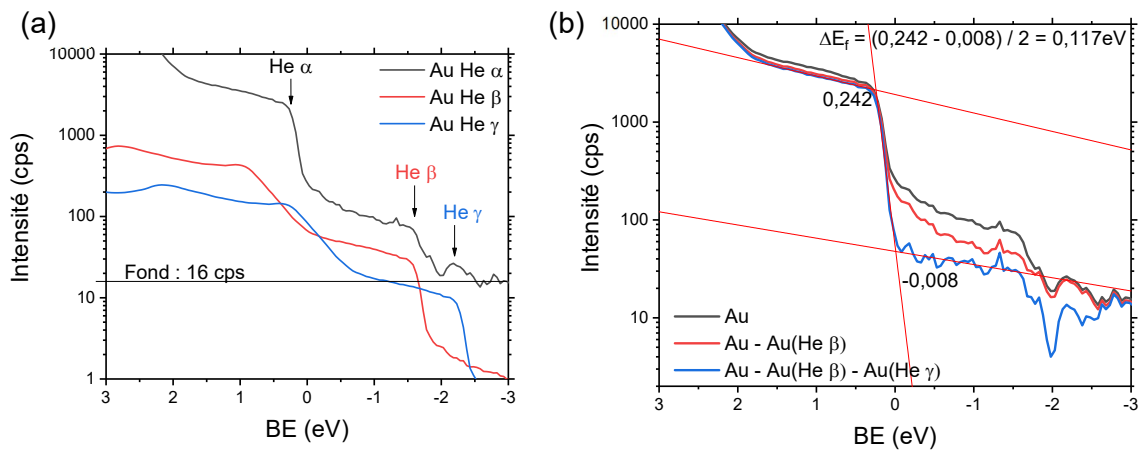


Figure annexe 7 – (a) Spectres UPS d'un échantillon d'Au proche du niveau de Fermi avec indications des émissions satellites He β et γ . (b) Spectres UPS d'un échantillon d'Au avec correction progressive des émissions satellites He β et γ .

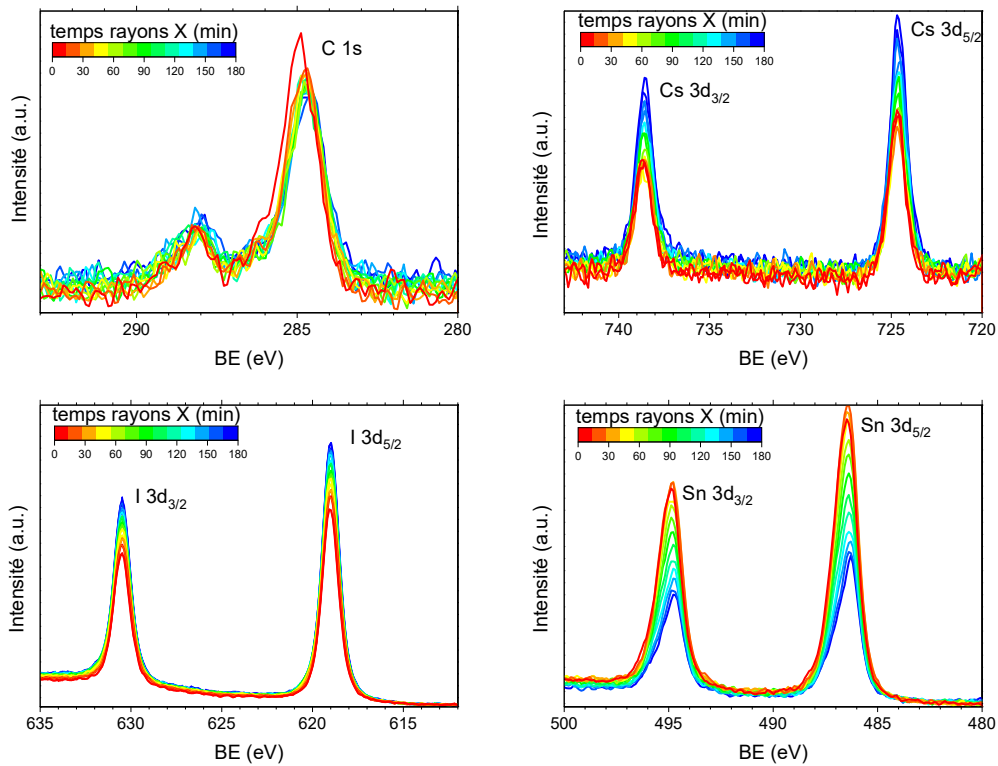


Figure annexe 8 – Spectres hautes résolutions XPS d'un échantillon de PK NBG pour le C 1s, le Cs 3d, l'I 3d et le Sn 3d en fonction du temps d'exposition aux rayons X (i.e. temps d'acquisition). Lorsque le temps d'exposition augmente l'étain diminue, l'iode et le césium augmentent et le carbone reste stable.

Annexe 3. Chapitre 3

Annexe 3.1. Motivations et choix initiaux

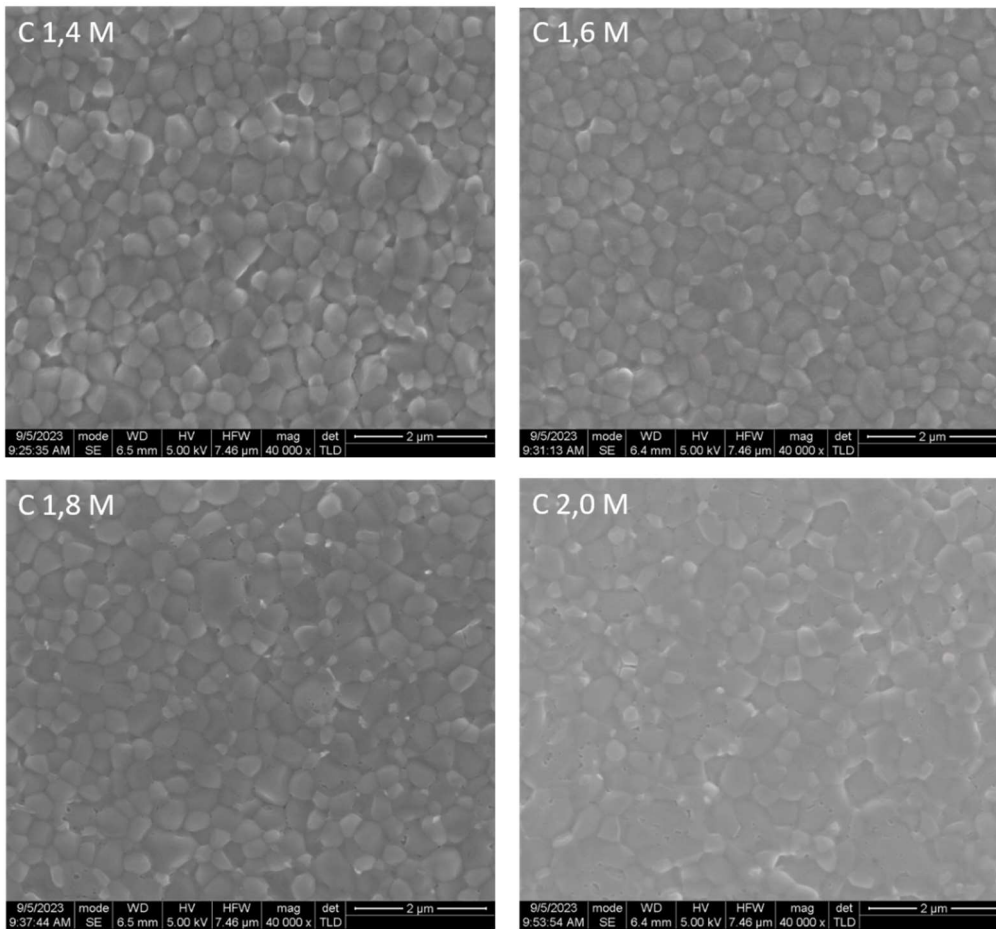


Figure annexe 9 – Images MEB de surface pour des échantillons avec variation de la concentration de l'encre de PK.

Annexe 3.2. Influence du SnF₂

	A1	T1 (ns)	A2	T2 (ns)	A3	T3 (ns)	<tau>
Sans add	0,971	1,28	0,059	11,10	0,024	30,49	2,63
Avec SnF ₂	0,935	1,60	0,105	17,18	0,048	80,04	7,14
Avec SnF ₂ + SnO	0,849	1,61	0,149	16,08	0,065	77,13	8,78

Tableau annexe 3 – Paramètres de modélisation par trois exponentielles des courbes de TRPL, Figure 48 (a).

Annexe 3.3. Adaptation du design des cellules

Alors que les optimisations portant sur l'architecture et la qualité des matériaux composant les cellules solaires sont largement publiées, l'analyse de la géométrie des couches dans l'espace

et leur arrangement en trois dimensions sont beaucoup moins abordés. Pour simplifier, on parlera de design.

Le design d'une couche joue un rôle crucial lorsqu'elle possède une conduction latérale (dans le plan des surfaces) ou lorsqu'elle a un rôle protecteur pour les couches sous-jacentes, voir 1.2.5. Dans l'architecture des cellules simple jonction, les couches critiques sont les électrodes : ITO et Ag, voir la partie IV.3 pour les cellules tandem.

Le contrôle du design dépend des méthodes de dépôts utilisées. Par exemple, la tournette réalise un dépôt sur toute la surface tandis que l'évaporation thermique utilise des masques pour appliquer le motif souhaité. Il est possible de rajouter des étapes de gravure laser ou chimique pour créer des motifs sur l'empilement existant, comme sur l'ITO dans le cas étudié.

En connaissance de ces contraintes et possibilités et en prenant en compte les propriétés des cellules, l'optimisation de leur design est étudiée.

Annexe 3.3.1. Problématiques et analyses de pertes

Comme précédemment énoncé les couches d'ITO et d'Ag sont celles qui transportent les charges latéralement dans la cellule. Durant ce transport, des pertes sont observées notamment dues à l'effet Joule. Ces pertes, P , sont définies par l'équation (A.1) [403].

$$P = RI^2 \quad (\text{A.1})$$

Où R est la résistance du matériau et I le courant parcourant le matériau. Ici, $R_S^{ITO} = 6,4 \Omega/\text{sq}$ pour l'ITO et $R_S^{Ag} = 0,2 \Omega/\text{sq}$ pour l'Ag. Ainsi, les pertes lors du transport latéral des charges proviennent en quasi-totalité de l'ITO. La distance entre la prise de contact Cr/Au et le courant parcourant l'ITO sont les paramètres les plus influents sur les pertes par effet Joule.

Comme le montre l'équation (A.1), cet effet dépend du courant traversé. Or les cellules NBG génèrent plus de courant que les cellules WBG car elles ont une énergie de bande interdite plus faible et donc les pertes sont donc plus importantes. Elles sont notamment visibles par une diminution du FF. Pour les quantifier rapidement, le FF est mesuré en fonction de la puissance incidente du simulateur solaire, Figure annexe 10. Le FF augmente de 4 % en valeur absolue lorsque la puissance diminue de 100 à 20 mW/cm^2 . Ce résultat montre l'impact des pertes par effet Joule sur les cellules NBG.

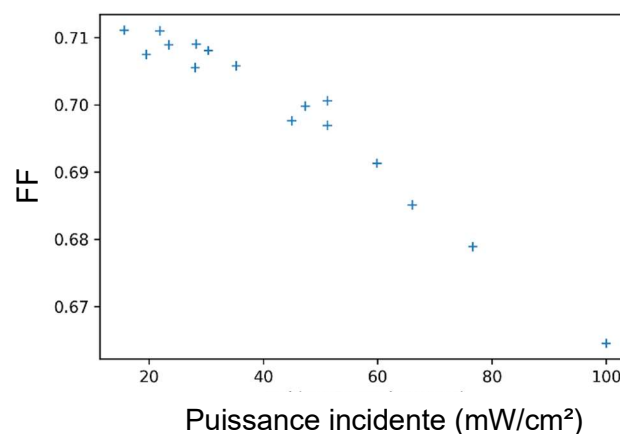
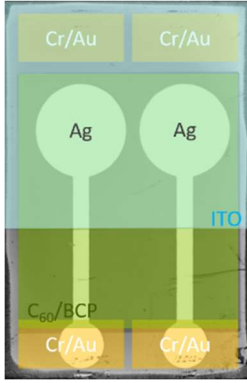


Figure annexe 10 – FF obtenu sur une simple jonction en fonction de la puissance incidente.

Par la suite, les pertes obtenues avec le design haltère sont calculées, Figure annexe 11 (a). En premier lieu sont définis $l_1 = \overline{OB}$, $R = \overline{OC}$, $l_2 = \overline{OD}$ et $w_c = \overline{DE}$, voir Figure annexe 11 (b). Le système est simplifié en considérant la géométrie d'un demi haltère comme étant un demi disque de centre O et de rayon R accolé au rectangle CDEF, voir Figure annexe 11 (b). Cette simplification considère une symétrie axiale selon la droite (BD) et ne prend pas en compte l'aire entre le demi disque et le rectangle CDEF, supposée très faible pour les dimensions réelles et donc négligeable par la suite. Il est aussi supposé une photogénération homogène dans l'haltère et un transport des charges selon le plus court chemin (soit selon \overline{OB}).

(a)



(b)

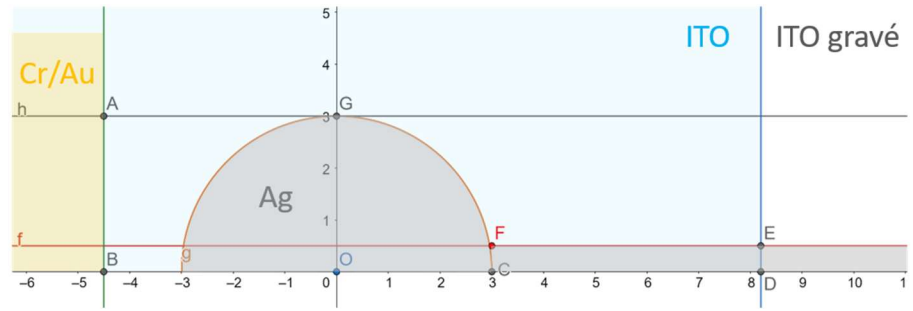


Figure annexe 11 – (a) Photo vue de dessus d'une cellule solaire simple jonction avec un design haltère avec annotation et surlignage de la géométrie des couches. (b) Dessin géométrique d'un demi haltère réalisé à l'aide du logiciel Géogébra (<https://www.geogebra.org/classic?lang=fr>). La droite (DE) définit la gravure de l'ITO et la droite (AB) définit le début du contact Cr/Au.

L'équation (A.1) pour les pertes dans l'ITO peut être reformulée :

$$P_{ITO} = \int_{-l_1}^{l_2} I(x)^2 dR \quad (\text{A.2})$$

$$P_{ITO} = 2 * \int_{-l_1}^{l_2} J_{max}^2 \left[\int_x^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{g(x)} R_S^{ITO} \quad (\text{A.3})$$

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x \leq -R \\ \sqrt{R^2 - x^2}, & -R \leq x \leq R \\ w_c, & x \geq R \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

$$g(x) = \begin{cases} R, & x \leq 0 \\ \sqrt{R^2 - x^2}, & 0 \leq x \leq R \\ w_c, & x \geq R \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Où $\int f(x)dx$ est l'aire du demi haltère avec $f(x)$ défini éq. (A.4), $\int g(x)dx$ est la demi aire de l'ITO où le courant circule avec $g(x)$ défini éq. (A.5), et J_{max} la densité de courant au point de puissance maximum, supposée égale à 25 mA/cm² pour les cellules simple jonction NBG. Le calcul de l'équation (A.3) est détaillé dans l'Annexe 3.3.1.1.

Annexe 3.3.1.1 Calcul pour le design haltère

La suite développe le calcul de l'équation (A.3). Les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ n'étant pas continues (éq. (A.4) (A.5)), l'intégrale se développe ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{P_{ITO}}{2J_{max}^2 R_S} = & \int_{-l_1}^{-R} \left[\int_{-R}^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{R} + \int_{-R}^{-0} \left[\int_x^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{R} \\ & + \int_0^R \left[\int_x^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{\sqrt{R^2 - x^2}} + \int_R^{l_2} \left[\int_x^{l_2} w_c dx' \right]^2 \frac{dx}{w_c} \end{aligned} \quad (A.6)$$

Pour plus de lisibilité, les différentes intégrales sont calculées séparément.

$$I_1 = \int_{-l_1}^{-R} \left[\int_{-R}^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.7)$$

$$I_1 = \int_{-l_1}^{-R} A^2 \frac{dx}{R} \quad (A.8)$$

$$I_1 = \frac{A^2}{R} (l_1 - R) \quad (A.9)$$

Avec A l'aire du demi haltère.

$$I_2 = \int_{-R}^{-0} \left[\int_x^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.10)$$

$$I_2 = \int_{-R}^0 \left[\int_x^R \sqrt{R^2 - x'^2} dx' + \int_R^{l_2} w_c dx' \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.11)$$

$$I_2 = \int_{-R}^0 \left[\int_{\arcsin(\frac{x}{R})}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{R^2 - \sin^2(\theta)} R \cos(\theta) d\theta + w_c (l_2 - R) \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.12)$$

$$I_2 = \int_{-R}^0 \left[\int_{\arcsin(\frac{x}{R})}^{\frac{\pi}{2}} R^2 \frac{1 + \cos(2\theta)}{2} d\theta + w_c (l_2 - R) \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.13)$$

$$I_2 = \int_{-R}^0 \left[\frac{R^2}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - \frac{\sin\left(2 \arcsin\left(\frac{x}{R}\right)\right)}{2} \right) + w_c (l_2 - R) \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.14)$$

$$I_2 = \int_{-R}^0 \left[\frac{R^2}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right) + w_c (l_2 - R) \right]^2 \frac{dx}{R} \quad (A.15)$$

$$\begin{aligned}
I_2 = & \int_{-R}^0 \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 \frac{dx}{R} \\
& + \int_{-R}^0 \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(-\arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right) \frac{R}{2} dx \\
& + \int_{-R}^0 \left(-\arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right)^2 \frac{R^3}{4} dx
\end{aligned} \tag{A.16}$$

$$\begin{aligned}
I_2 = & \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 \\
& + \frac{R}{2} \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left[-x \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - R \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right. \\
& \left. - \frac{R}{3} \left(1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2\right)^{3/2} \right]_{-R}^0 \\
& + \frac{R^3}{4} \int_{-R}^0 \left(\arcsin^2\left(\frac{x}{R}\right) + 2 \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) \right. \\
& \left. + \frac{x^2}{R^2} \left(1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2\right) \right) dx
\end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
I_2 = & \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 + \frac{R}{2} \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(\frac{R\pi}{2} - R - \frac{R}{3} \right) \\
& + \frac{R^3}{4} \left(\left[x \arcsin^2\left(\frac{x}{R}\right) + 2R \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) + 2x \right]_{-R}^0 \right. \\
& \left. + \left[-\frac{2R}{3} \left(1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2\right)^{3/2} \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) + \frac{R}{3} \left(\arcsin\left(\frac{x}{R}\right) + \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right) \right]_{-R}^0 \right. \\
& \left. + \left[\frac{x^3}{3R^2} - \frac{x^5}{5R^4} \right]_{-R}^0 \right)
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
I_2 = & \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 + \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(\frac{R^2\pi}{4} - \frac{2R^2}{3} \right) \\
& + \frac{R^3}{4} \left(\frac{R\pi^2}{4} + 2R + \frac{R\pi}{3} + \frac{R}{3} - \frac{R}{5} \right)
\end{aligned} \tag{A.19}$$

$$I_2 = \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 + \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(\frac{R^2\pi}{4} - \frac{2R^2}{3} \right) + \frac{R^4}{4} \left(\frac{\pi^2}{4} + \frac{\pi}{6} + \frac{32}{15} \right) \tag{A.20}$$

Ensuite, I_3 est calculé en utilisant les mêmes développements que les équations (A.11) à (A.16) :

$$I_3 = \int_0^R \left[\int_x^{l_2} f(x') dx' \right]^2 \frac{dx}{\sqrt{R^2 - x^2}} \quad (\text{A.21})$$

$$\begin{aligned} I_3 = & \int_0^R \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 \frac{dx}{\sqrt{R^2 - x^2}} \\ & + \int_0^R \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(-\arcsin\left(\frac{x}{R}\right) \right. \\ & \left. - \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right) \frac{R^2}{2} \frac{dx}{\sqrt{R^2 - x^2}} \\ & + \int_0^R \left(-\arcsin\left(\frac{x}{R}\right) - \frac{x}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R}\right)^2} \right)^2 \frac{R^4}{4} \frac{dx}{\sqrt{R^2 - x^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Après calcul des intégrales par intégration par partie, le résultat donne :

$$I_3 = \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right)^2 \frac{\pi}{2} + \frac{R^2}{2} \left(\frac{R^2\pi}{4} + w_c(l_2 - R) \right) \left(-\frac{\pi^2}{8} - \frac{1}{2} \right) + \frac{R^4}{4} \left(\frac{\pi^3}{24} + \frac{\pi}{16} \right) \quad (\text{A.23})$$

Enfin, I_4 est calculé :

$$I_4 = \int_R^{l_2} \left[\int_x^{l_2} w_c dx' \right]^2 \frac{dx}{w_c} \quad (\text{A.24})$$

$$I_4 = \int_R^{l_2} w_c^2 (l_2 - x)^2 \frac{dx}{w_c} \quad (\text{A.25})$$

$$I_4 = \frac{w_c}{3} (l_2 - R)^3 \quad (\text{A.26})$$

Pour mettre en exergue l'impact du design sur les pertes de la cellule, l'ITO est gravée sur 9, 11, 13 ou 15 mm. L'aire de la cellule diminue et tout comme l'aire de l'ITO traversée par du courant, Figure annexe 12. Les paramètres PV sont présentés Figure annexe 13. Les résultats montrent une augmentation progressive du FF de 65 % à 70 % lorsque la gravure augmente de 9 mm à 15 mm, ce qui est cohérent avec la Figure annexe 10. Les autres paramètres fluctuent aussi en raison des variations durant le procédé et des inhomogénéités des cellules.

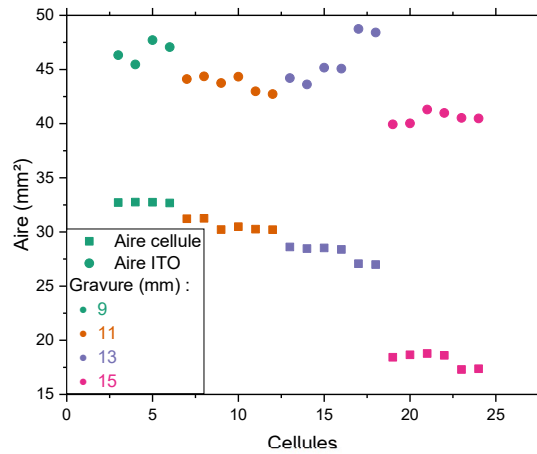


Figure annexe 12 – Mesures de l'aire de la cellule et de l'aire de l'ITO traversée par du courant.

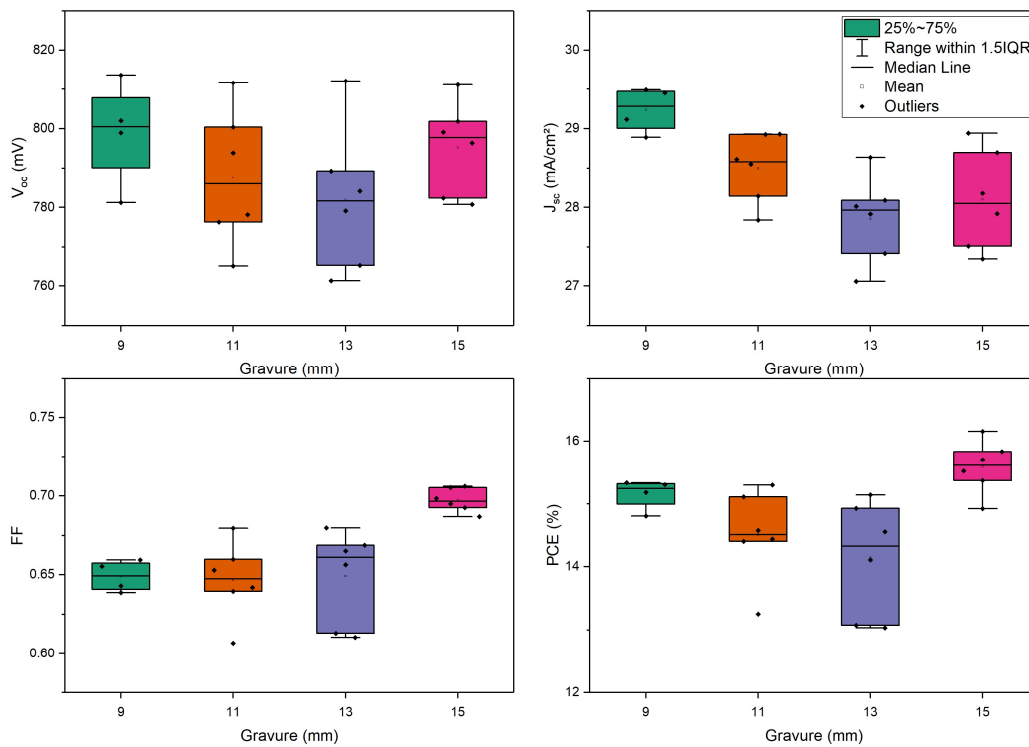


Figure annexe 13 – Paramètres photovoltaïques de cellules simples jonctions avec différentes gravures laser de l'ITO.

L'équation (A.3) est utilisée pour calculer les pertes dans l'ITO. Le FF augmente quand la puissance dissipée par effet Joule dans l'ITO diminue, Figure annexe 14 (a) ¹³. Ces pertes correspondent à 12,2 %, 10,4 %, 10,6 % et 7,7 % de la puissance maximale des cellules en moyenne, Figure annexe 14 (b). En diminuant les pertes par effet Joule, il est possible de gagner jusqu'à 5 % de FF en valeur absolue sur les cellules.

¹³ La puissance est calculée avec les paramètres géométriques des cellules. Ils sont mesurés pour chaque cellule d'où la variation de la puissance dissipée au sein d'une même condition de gravure ITO. Ces variations proviennent de la position des échantillons dans l'évaporateur, voir II.1.5.

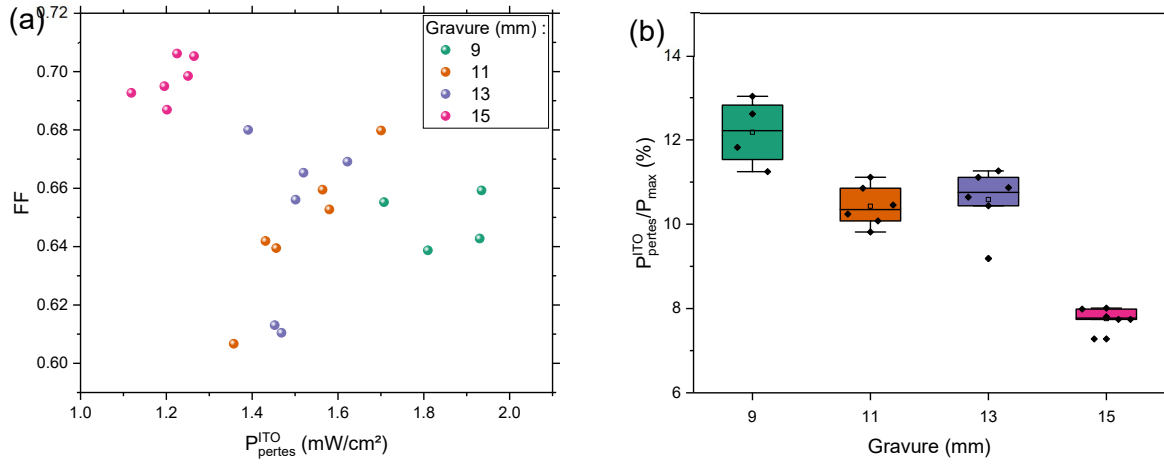


Figure annexe 14 – (a) FF en fonction de la puissance perdue dans l'ITO par effet Joule calculé à l'aide de l'équation (A.3). Les pertes par effet Joule sont relatives à la puissance maximale des cellules en fonction de la gravure laser de l'ITO.

Annexe 3.3.2. Optimisation du design et calcul de gain

Dans cette partie, le design est adapté pour réduire les pertes par effet Joule. La géométrie de la cellule est remplacée par un rectangle aux dimensions spécifiées Figure annexe 15. Pour le calcul, la cellule est séparée en trois zones A1, A2 et A3 et les paramètres w_c , w_g , l_1 et l_2 sont les variables de la géométrie pour minimiser la puissance perdue par effet Joule dans l'ITO, P_{ITO} .

P_{ITO} se définit comme tel :

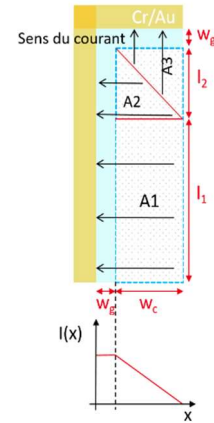


Figure annexe 15 – Schéma de la cellule rectangulaire avec légende des paramètres utilisés pour le calcul des pertes.

$$P_{ITO} = P_1 + P_2 + P_3 \quad (\text{A.27})$$

Où P_{ITO}^i correspond à la puissance dissipée dans l'aire A_i (avec $i = 1, 2$ ou 3). Compte tenu de la géométrie du système et en conservant les hypothèses d'homogénéité et de sens de circulation du courant (plus court chemin) utilisées dans la partie Annexe 3.3.1, l'équation (A.27) se simplifie :

$$P_{ITO} = P_1 + 2 P_2 \quad (\text{A.28})$$

Les termes de l'expression se développent ainsi :

$$P_1 = \int_{-w_g}^{w_c} J_{\text{max}}^2 \left(\int_x^{w_c} h(x') dx' \right)^2 R_S \frac{dx}{l_1} \quad (\text{A.29})$$

$$P_2 = \int_{-w_g}^{w_c} J_{\text{max}}^2 \left(\int_x^{w_c} k(x') dx' \right)^2 R_S \frac{dx}{l(x)} \quad (\text{A.30})$$

Où $h(x)$ et $l(x)$ sont définis par les équations suivantes :

$$h(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ l_1, & x \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

$$k(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ w_c - x, & x \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A.32})$$

$$l(x) = \begin{cases} w_c, & x \leq 0 \\ w_c - x, & x \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A.33})$$

Après intégration de l'équation (A.28), on obtient :

$$P_{ITO} = J_{max}^2 R_S \left(w_g \left(l_1 w_c^2 + \frac{1}{2} w_c^3 \right) + \left(\frac{1}{3} l_1 w_c^3 + \frac{1}{8} w_c^4 \right) \right) \quad (\text{A.34})$$

Le développement des calculs est réalisé Annexe 3.3.2.1.

Annexe 3.3.2.1 Calcul pour le design rectangle

Le développement des équations (A.29) et (A.30) est présenté ci-dessous :

$$\frac{P_1}{J_{max}^2 R_S} = \int_{-w_g}^0 \left(\int_0^{w_c} l_1 dx' \right)^2 \frac{dx}{l_1} + \int_0^{w_c} \left(\int_x^{w_c} l_1 dx' \right)^2 \frac{dx}{l_1} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{P_1}{J_{max}^2 R_S} = \int_{-w_g}^0 l_1 w_c^2 dx + \int_0^{w_c} l_1 (w_c - x)^2 dx \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{P_1}{J_{max}^2 R_S} = l_1 w_c^2 w_g + \frac{1}{3} l_1 w_c^3 \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{P_2}{J_{max}^2 R_S} = \int_{-w_g}^0 \left(\int_0^{w_c} (w_c - x') dx' \right)^2 R_S \frac{dx}{w_c} + \int_0^{w_c} \left(\int_x^{w_c} (w_c - x') dx' \right)^2 \frac{dx}{(w_c - x)} \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{P_2}{J_{max}^2 R_S} = \int_{-w_g}^0 \frac{w_c^3}{4} dx + \int_0^{w_c} \frac{(w_c - x)^3}{4} dx \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{P_2}{J_{max}^2 R_S} = \frac{1}{4} w_c^3 w_g + \frac{1}{16} w_c^4 \quad (\text{A.40})$$

L'équation (A.34) montre deux contributions, l'une dépendant de w_g , soit l'espacement entre le contact Cr/Au et l'électrode d'Ag, et l'autre dépendant seulement de la géométrie de la cellule. Le paramètre w_g est contraint par des aspects pratiques à une valeur de 1 mm, notamment pour avoir une marge de sécurité et éviter le recouvrement entre Cr/Au et électrode d'Ag. Donc par la suite, seule l'influence des paramètres w_c et l_1 est regardée.

Avant cela, la position de la pointe de mesure sur la couche Cr/Au est étudiée. Elle est beaucoup plus conductrice que l'ITO et permet de minimiser la résistance de contact entre la

pointe de mesure et l'ITO, voir II.1.1. Après calcul, à design fixé, une perte minimale est obtenue lorsque la pointe se situe à 8,4 mm du bas du Cr/Au, Figure annexe 16.

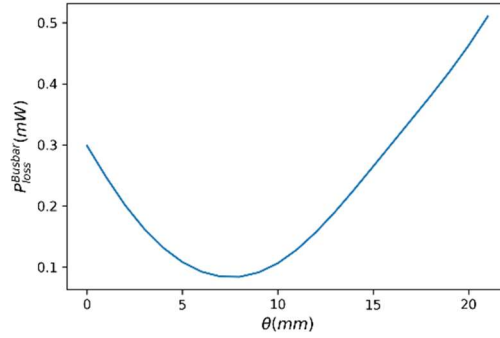


Figure annexe 16 – Pertes dans la couche Cr/Au (i.e. busbar) en fonction du placement de la pointe de mesure déterminé par le paramètre θ .

Annexe 3.3.2.2 Calcul pour le placement de la pointe de mesure

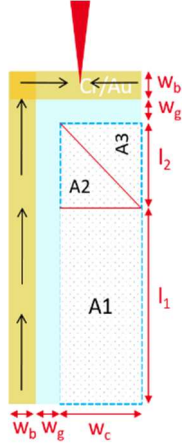


Figure annexe 17 – Schéma de la géométrie de la cellule rectangulaire avec annotation du placement de la pointe de mesure et du sens du courant considéré.

La suite détaille le calcul des pertes liées aux transports des charges dans le Cr/Au. Les fonctions de collecte du courant sont définies comme telles :

$$I_{lin}(x) = \int_0^x J_{max} w_c dx = J_{max} w_c x \quad (A.41)$$

$$I_{tri}(x) = \int_0^x J_{max} x dx = \frac{1}{2} J_{max} x^2 \quad (A.42)$$

$$I_{tri}^{inv}(x) = \int_0^x J_{max} (w_c - x) dx = \frac{1}{2} J_{max} (w_c^2 - (w_c - x)^2) \quad (A.43)$$

Ces fonctions correspondent à la collecte du courant selon la géométrie de la zone de photogénération : I_{lin} , pour la zone A1 rectangulaire, I_{tri} , pour la zone A2 triangulaire et, I_{tri}^{inv} , pour la zone A3 triangulaire inversée, Figure annexe 17. Selon les cas de placements de la pointe de mesure, il est possible de faire une combinaison linéaire des courants I_{lin} , I_{tri} et I_{tri}^{inv} pour obtenir le courant récupéré par la pointe de mesure, Figure annexe 18. Ensuite, l'équation (A.1) est utilisée pour calculer les pertes par effet Joule. Dans le cas du Cr/Au, le paramètre connu est la résistivité, $\rho_{Cr/Au}$, ainsi pour obtenir $R_{Cr/Au}$ l'équation (A.44) est utilisée :

$$R_{Cr/Au} = \frac{\rho}{e_{Cr/Au} w_b} \quad (A.44)$$

Avec $e_{Cr/Au}$ l'épaisseur et w_b la largeur de la couche Cr/Au.

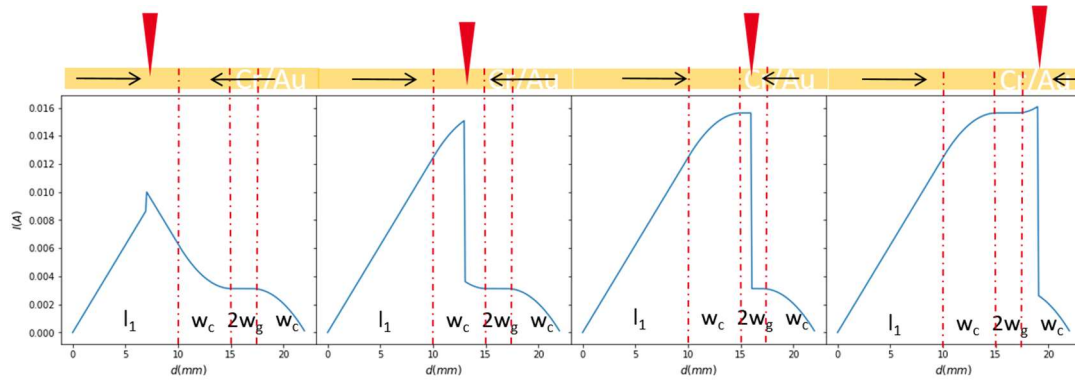


Figure annexe 18 – Modélisation du courant parcourant l'électrode Cr/Au en fonction du placement de la pointe de mesure sur ce même contact. Le système a été linéarisé pour plus de simplification bien qu'il est une forme de L dans la réalité.

Enfin, l'équation (A.34) est utilisée pour modéliser les pertes par effet Joule en fonction de la géométrie du design rectangle, Figure annexe 19 (a). La variation est essentiellement selon w_c comme attendu. Si les paramètres sont mal ajustés les pertes lors du transport dans l'ITO et dans le Cr/Au s'élèvent jusqu'à 8 % de la puissance maximale, Figure annexe 19 (b). La ligne rouge montre 1 % de pertes relatives et permet de fixer un ordre de grandeur sur le choix de w_c et l_1 . Enfin, les cellules NBG sont plus sujettes aux pertes par effet Joule de par leur fort courant photogénéré, Figure annexe 19 (c).

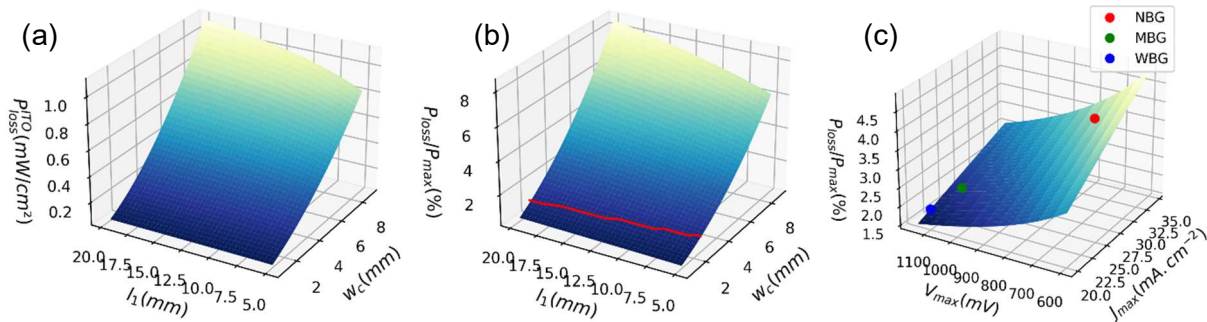


Figure annexe 19 – Modélisation de la puissance dissipée par effet Joule (a) dans l'ITO et (b) en prenant en compte le placement de la pointe de mesure, en fonction de la géométrie rectangulaire des cellules. La ligne rouge indique les 1 % de pertes relatives. (c) modélisation de la puissance relative perdue lors du transport des charges en fonction des points de puissance maximum de la cellule J_{max} et V_{max} . Les points rouge, vert et bleu représentent les points de fonctionnement de cellules solaires simple jonction NBG ($E_g = 1,25$ eV), MBG ($E_g = 1,5$ eV) et WBG ($E_g = 1,7$ eV) classique.

En conclusion, les paramètres sont fixés à $w_c = 2$ mm et $l_1 = 14$ mm pour se placer théoriquement à 0,98 % de pertes relatives au point de puissance maximum, dues aux transports des charges dans l'ITO et le Cr/Au. Les paramètres du nouveau design sont présentés Figure annexe 20.

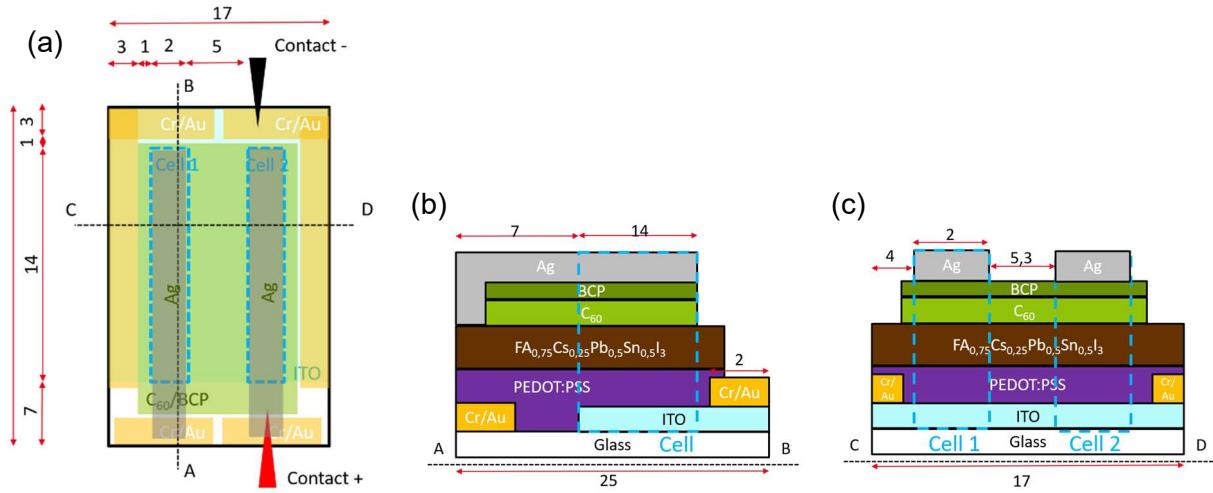


Figure annexe 20 – Schéma du design rectangulaire après le choix des paramètres basés sur l'étude des pertes lors du transport des charges, Annexe 3.3.2. (a) vu de dessus, (b) vu en coupe selon l'axe AB et (c) vu en coupe selon l'axe (CD).

Annexe 3.3.3. Mise en pratique et comparaison des designs

Le design rectangle est expérimentalement testé en changeant les masques d'évaporation des couches Cr/Au et Ag car les pertes lors du transport des charges ont été minimisées, partie Annexe 3.3.2,. Par la suite, le design haltère, nommé ancien (AD), et le design rectangle, nommé nouveau (ND), sont comparés.

Le nouveau design permet une augmentation du FF de 5 % environ, Figure annexe 21, tandis que les autres paramètres ne varient pas significativement au vu de la dispersion. Par conséquent, l'utilisation de ce nouveau design réduit les pertes lors de la collecte des charges. Les calculs des parties Annexe 3.3.1 et Annexe 3.3.2 prédisent des pertes de 12 % pour AD et 1 % pour ND, relatives au point de puissance maximum. Le gain potentiel sur le FF suite à ce changement peut être prédit en utilisant le rapport des FF, r_{FF} , et en supposant les cellules identiques, ainsi :

$$r_{FF} = \frac{FF^{ND}}{FF^{AD}} = \frac{P_{cell} - P_{pertes}^{ND}}{P_{cell} - P_{pertes}^{AD}} = \frac{1 - \frac{P_{pertes}^{ND}}{P_{cell}}}{1 - \frac{P_{pertes}^{AD}}{P_{cell}}} = \frac{0,99}{0,88} = 1,125. \quad (A.45)$$

Expérimentalement, r_{FF} vaut 1,1 dans les deux cas présentés sur la Figure annexe 21. Cette valeur est proche de la valeur théorique de 1,125 obtenue par l'équation (A.45). Par conséquent, les précédents développements théoriques sont validés. Par la suite, le design rectangle est le design optimisé.

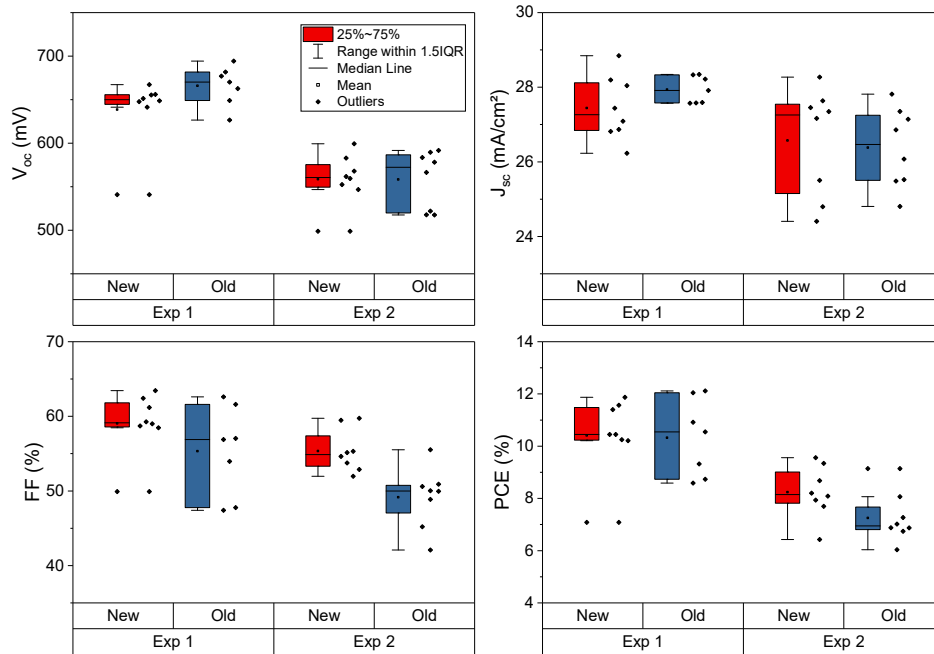


Figure annexe 21 – Paramètres photovoltaïques des cellules simple jonction avec ancien et nouveau design pour deux expériences différentes.

Annexe 3.4. Optimisation de la couche de transport de trous

Annexe 3.4.1. Figures supplémentaires

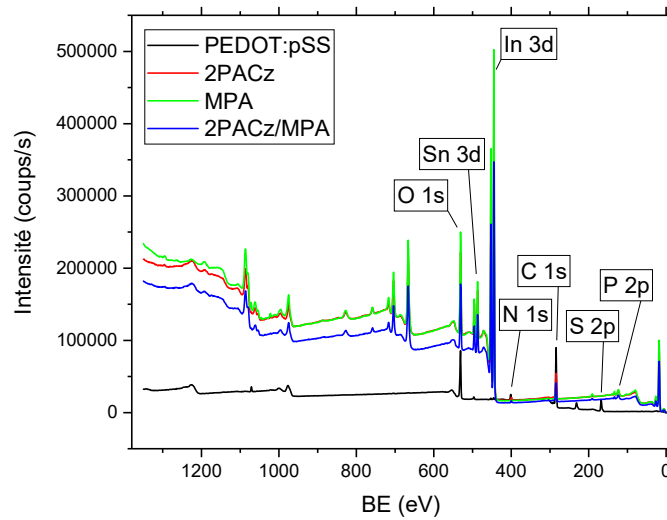


Figure annexe 22 – Spectres XPS des échantillons V/ITO/HTL.

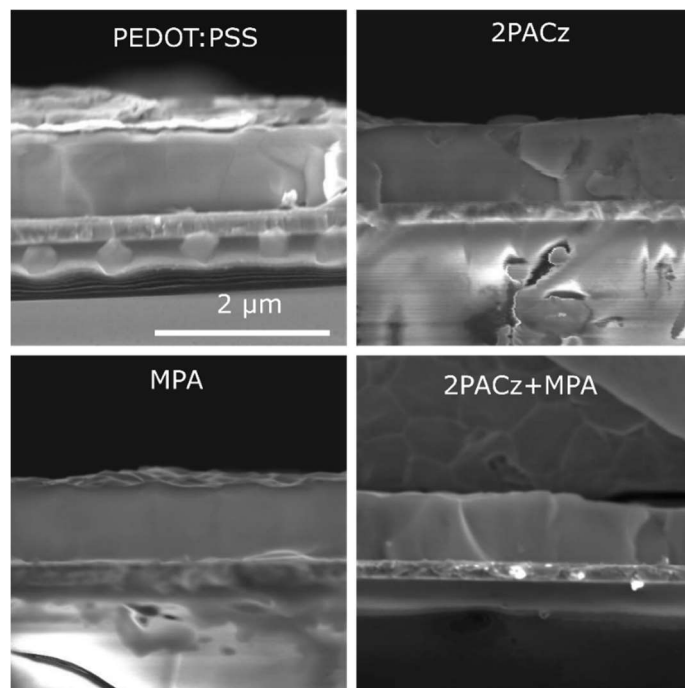


Figure annexe 23 – Images MEB en coupes des échantillons V/ITO/HTL/PK.

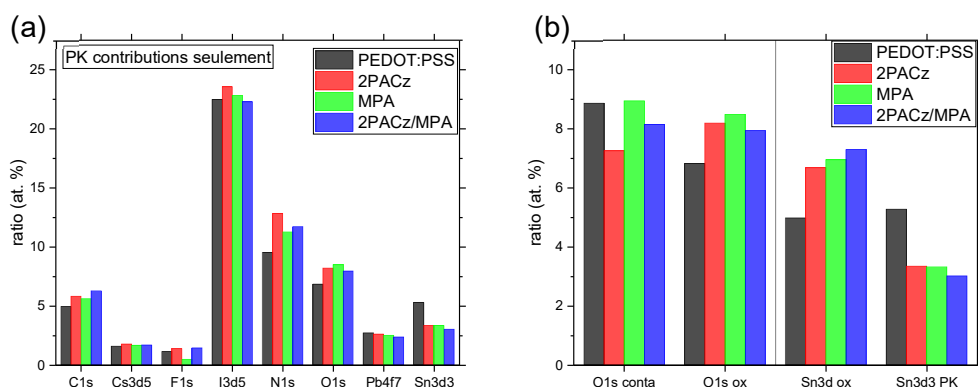


Figure annexe 24 – Proportions atomiques (a) des éléments composant la PK et (b) des pics O 1s et Sn 3d en différenciant leur état électronique. Conta correspond à la contamination, ox à l'oxydation et PK à l'élément dans la PK (Sn^{2+} dans le cas de Sn). Les valeurs sont extraites des modélisations des pics.

PK sur:	A1	t1 ns	A2	t2 ns	A3	t3 ns	$\langle \tau \rangle$ ns
PEDOT:PSS	0,77	5,6	0,19	25	0,08	155	21
2PACz	0,66	4,5	0,14	193	0,14	1169	194
MPA	0,71	4,2	0,14	40	0,13	188	33
2PACz/MPA	0,68	4,1	0,14	197	0,12	1226	177

Tableau annexe 4 – Paramètres de modélisations des courbes TRPL par trois exponentielles décroissantes. La formule utilisée pour la modélisation est $f(t) = \sum_{i=0}^3 A_i \exp(-\frac{t}{t_i})$. Pour calculer le temps de décroissance moyen, on utilise $\langle \tau \rangle = \sum_{i=0}^3 A_i t_i$.

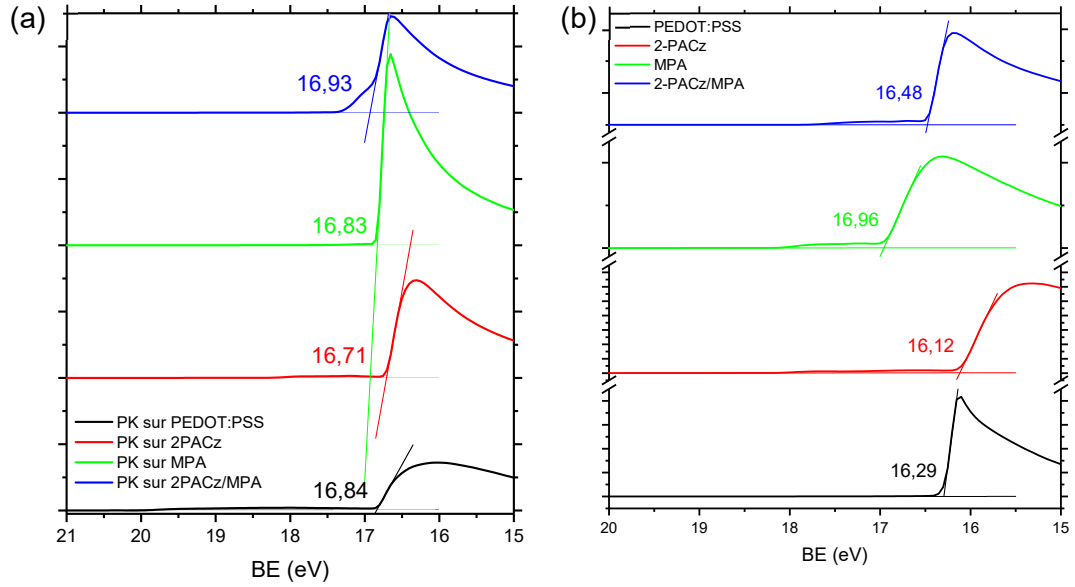


Figure annexe 25 – Spectres UPS et modélisation linéaire de la valeur de $E_{cut-off}$ pour (a) les PKs sur HTL et (b) les HTLs.

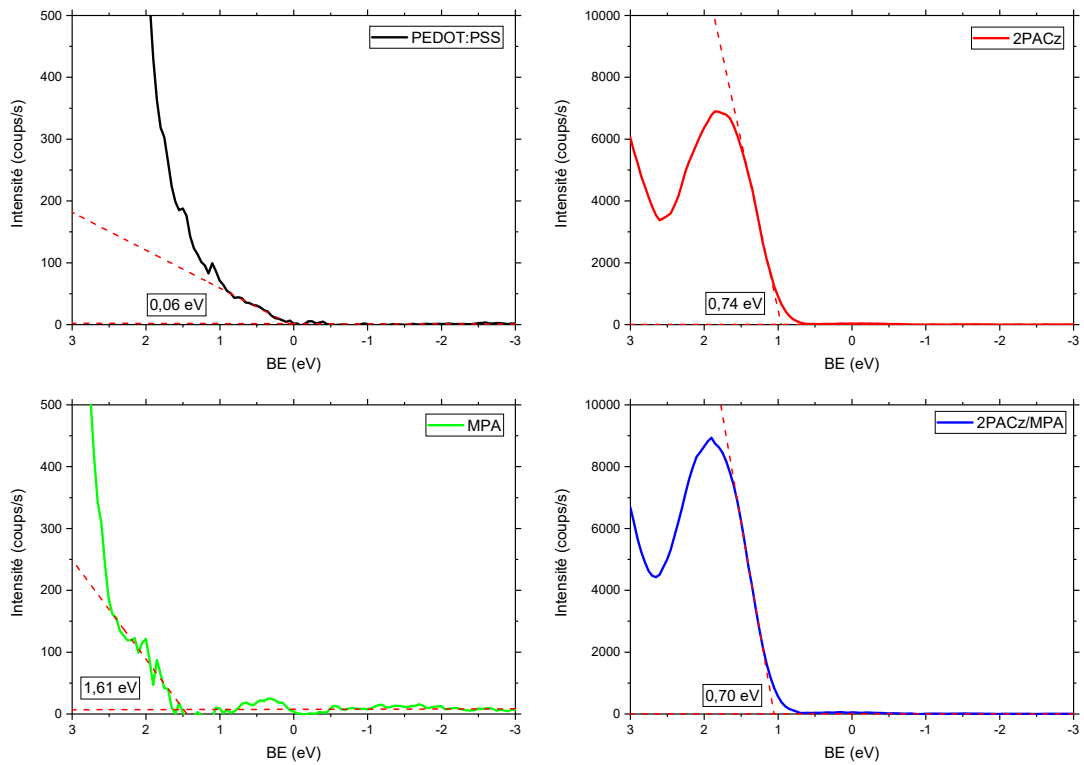


Figure annexe 26 – Spectres UPS et modélisation linéaire de E_{VB} des échantillons V/ITO/HTL.

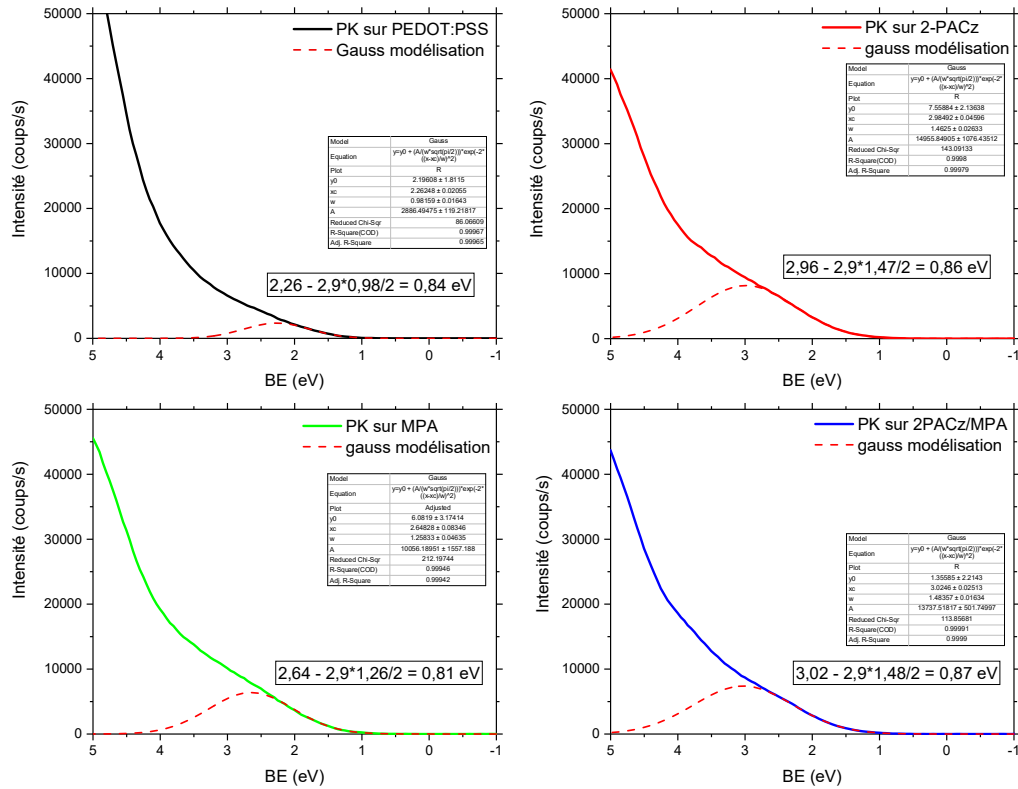


Figure annexe 27 – Spectres UPS et modélisation gaussienne de la bande de valence pour les échantillons V/ITO/HTL/PK.

HTL utilisé	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	699	28.3	54.7	10.8
2PACz	644	25.8	52.5	8.7
MPA	676	26.7	59.2	10.9
2PACz/MPA	652	22.8	56.4	8.4

Tableau annexe 5 – Valeurs des paramètres JV moyens extrait de la Figure 61.

Annexe 3.4.2. Etudes supplémentaires sur l'interface couche de transport de trous et pérovskite

Suite à la divergence de conclusion entre l'étude partie III.2 et celle de Kapil et al. [49], l'influence des différences de procédés est étudiée. Pour cela, les quatre conditions de HTL sont testées avec une PK avec MA, dopée au Br ou avec l'utilisation de FTO comme TCO à la place de l'ITO.

Annexe 3.4.2.1 Dopage au Br

Les quatre HTLs sont testés en combinaison avec une PK dopée au Br. Le dopage Br est fixé à 5 %, Figure annexe 28. Les résultats PV montrent que le PEDOT:PSS reste l'HTL le plus performant après dopage au Br de la PK, Figure annexe 29. Similairement à la partie III.2.3, la V_{oc} et le J_{sc} sont plus élevés pour le PEDOT:PSS, Figure annexe 29. Toutefois, la condition MPA ne présente pas le meilleur FF et donc les performances ne sont plus comparables à la condition PEDOT:PSS (contrairement à la Figure 61).

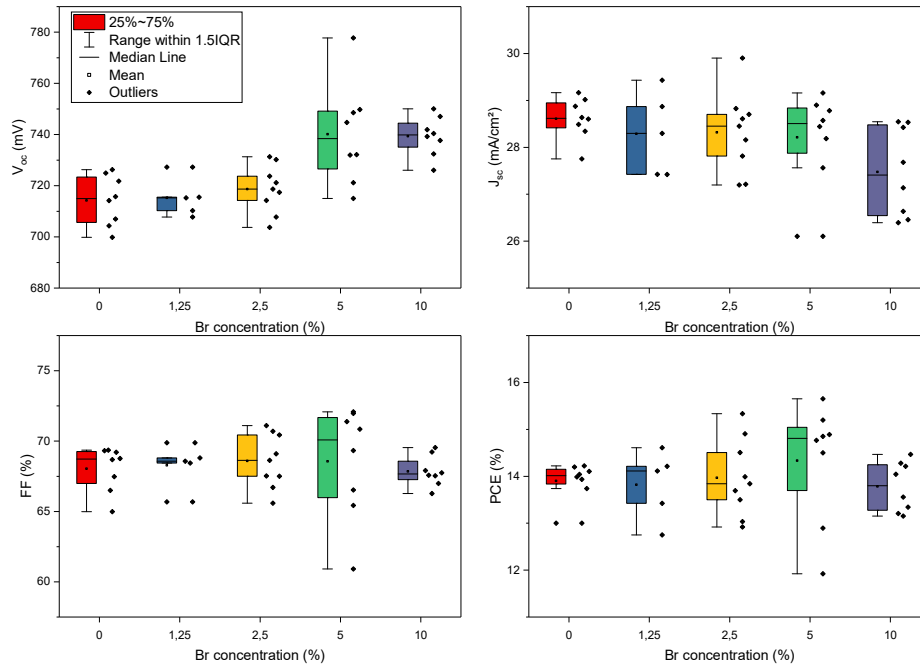


Figure annexe 28 – Paramètres PV des cellules simple jonction NBG avec dopage Br.

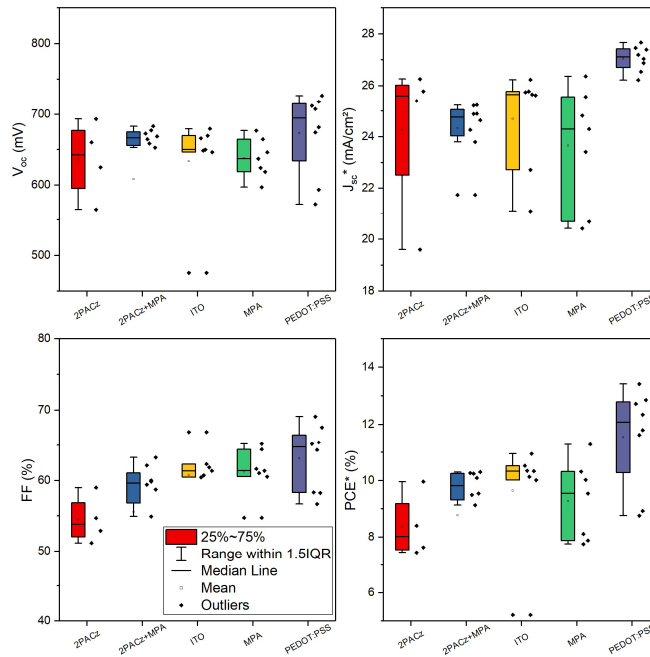


Figure annexe 29 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec PK dopé à 5 % Br.

HTL utilisé	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	673	27,1	63	11,5
2PACz	636	24,3	54	8,4
MPA	638	23,7	61	9,3
2PACz/MPA	668	24,7	60	9,9
ITO	634	24,7	61	9,6

Tableau annexe 6 – Valeurs moyennes des paramètres PV issues de la Figure annexe 29.

Annexe 3.4.2.2 Pérovskite FAMA avec dopage Br

La PK NBG avec MA présente de moins bonnes performances en cellule que la PK avec Cs, voir III.1.1.2, mais l'ajout de MA pourrait changer les niveaux énergétiques de la PK et ainsi être plus favorable à l'utilisation des SAMs. Néanmoins, les résultats montrent de meilleures cellules solaires lorsque le PEDOT:PSS est utilisé, Figure annexe 30. L'origine est similaire à la précédente partie, la condition PEDOT:PSS a une V_{oc} , un J_{sc} et un FF plus élevés.

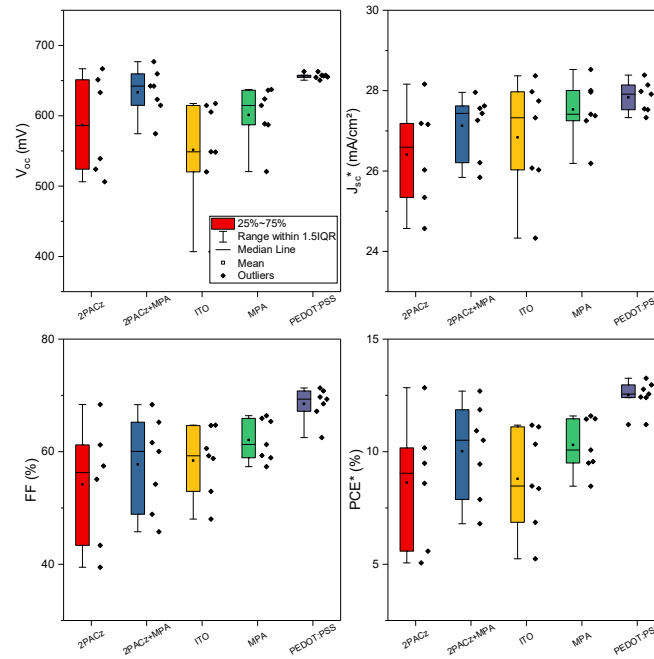


Figure annexe 30 – Paramètres PV de cellules simple jonction à base de PK NBG avec MA et dopage Br.

Annexe 3.4.2.3 Influence de la couche d'oxyde d'indium dopé au fluorure

Cette fois-ci, une PK sans MA dopée Br avec une cellule où l'ITO est remplacé par le FTO est utilisée. Contrairement aux précédentes expériences, la condition avec PEDOT:PSS n'est pas la meilleure, Figure annexe 31. Les résultats montrent une V_{oc} de 669 mV, 682 mV, 641 mV, 681 mV et 701 mV pour le PEDOT:PSS, 2-PACz, MPA, 2-PACz+MPA et FTO, respectivement, Tableau annexe 7. Il n'y a donc pas de diminution de V_{oc} avec SAMs. De même sur le J_{sc} , le courant ne diminue pas avec SAMs, Tableau annexe 7. De plus, les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 28 mA/cm² ce qui n'est pas le cas Figure annexe 29. Cela peut s'expliquer par une meilleure transparence du FTO, Figure annexe 32. Les premières courbes JV montrent une forme en S pour les conditions avec 2-PACz, Figure annexe 33. Il y a probablement toujours une barrière de potentiel à l'interface SAM/PK.

La meilleure condition à 12,4 % est obtenue sans HTL. Ce résultat prouve qu'il est possible d'avoir une extraction efficace des trous sans HTL, comme le suggèrent les études de Kim et al. et Ma et al. [171], [261].

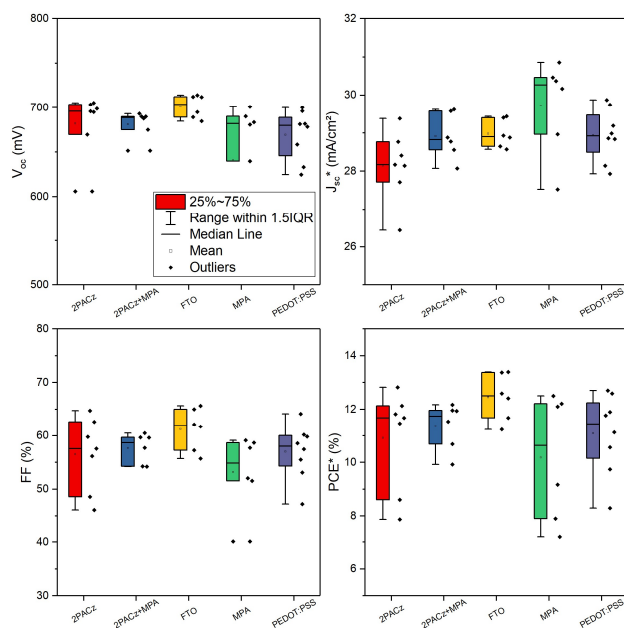


Figure annexe 31 – Paramètres PV de cellules simple jonction NBG avec FTO à la place de l'ITO comme électrode transparente sur le verre.

HTL utilisé	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	669	28,9	57	11,1
2PACz	682	28,1	57	10,9
MPA	641	29,7	53	10,2
2PACz/MPA	681	28,9	58	11,4
FTO	701	29,0	61	12,4

Tableau annexe 7 – Valeurs moyennes des paramètres PV issues de la Figure annexe 31.

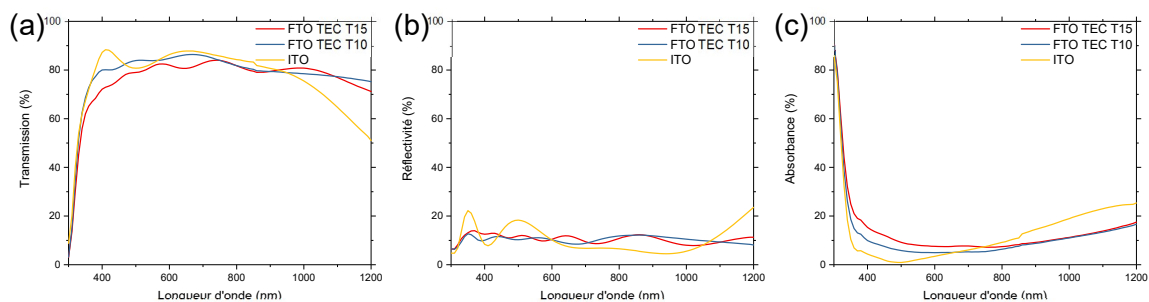


Figure annexe 32 – Mesures au spectrophotomètre des échantillons V/ITO ou V/FTO en (a) transmission, (b) réflectivité et (c) absorption. Le FTO TEC T15 est utilisé pour les cellules de la partie Annexe 3.4.2.3.

En conclusion, seule le remplacement de l'ITO par du FTO montre un impact significatif sur le comportement des cellules avec SAMs. Le changement de TCO implique un changement du travail de sortie de la surface sur laquelle les SAMs se greffent. Cela suggère que le travail de sortie du TCO impacte l'interface SAMs/PK et qu'il serait préférable de considérer le système TCO/SAMs/PK lors de l'analyse de l'extraction des trous. De plus, bien que les SAMs montrent de meilleures performances avec cette modification de TCO, la présence de barrière de potentiel est toujours marquée par la forme en S des courbes. Par conséquent, le 2-PACz et le MPA ne sont pas des SAMs adaptées au système étudié car leur maximum de bande de valence est trop faible peu importe le TCO sur lequel elles sont greffées.

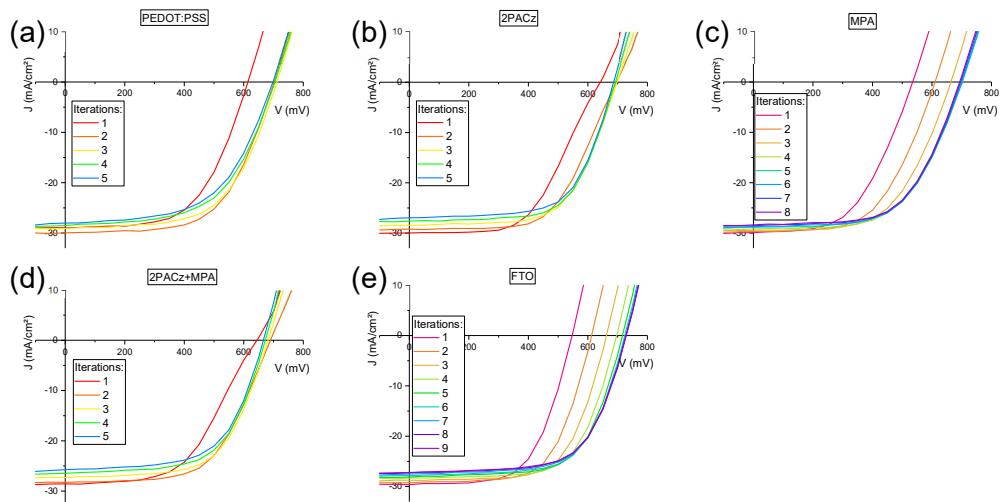


Figure annexe 33 – Courbes JV retours itérées pour les 5 conditions de la Figure annexe 31.

Annexe 3.5. Passivation du volume de la pérovskite

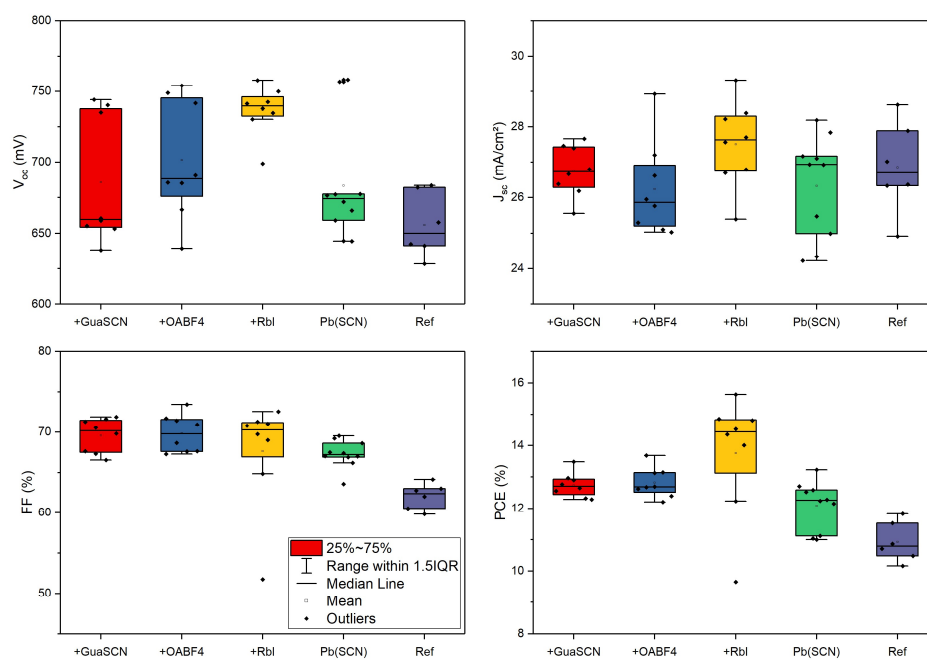


Figure annexe 34 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec différents additifs mesurées à $t = 0$ semaine.

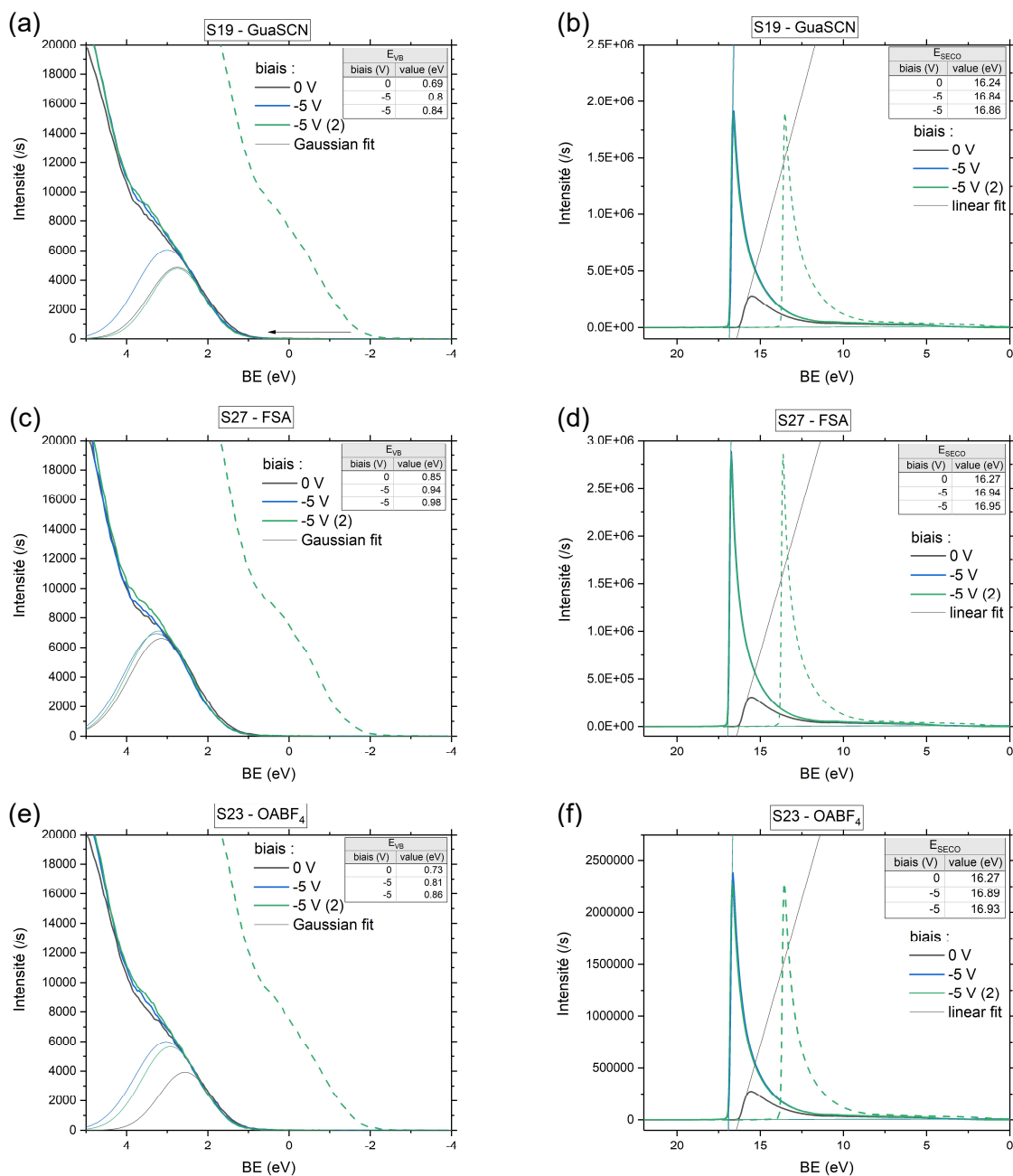


Figure annexe 35 – Mesures UPS et modélisations (a), (c), (e) gaussiennes de la bande de valence et (b), (d) et (f) linéaires de l'énergie de coupure pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec les additifs GuaSCN, FSA ou OABF₄. Chaque échantillon est mesuré trois fois en changeant la tension de biais appliquée à l'échantillon. Les courbes en pointillées montrent des courbes supposées sous un biais de -2 V mais en réalité à -5 V, d'où leur décalage pour les modélisations.

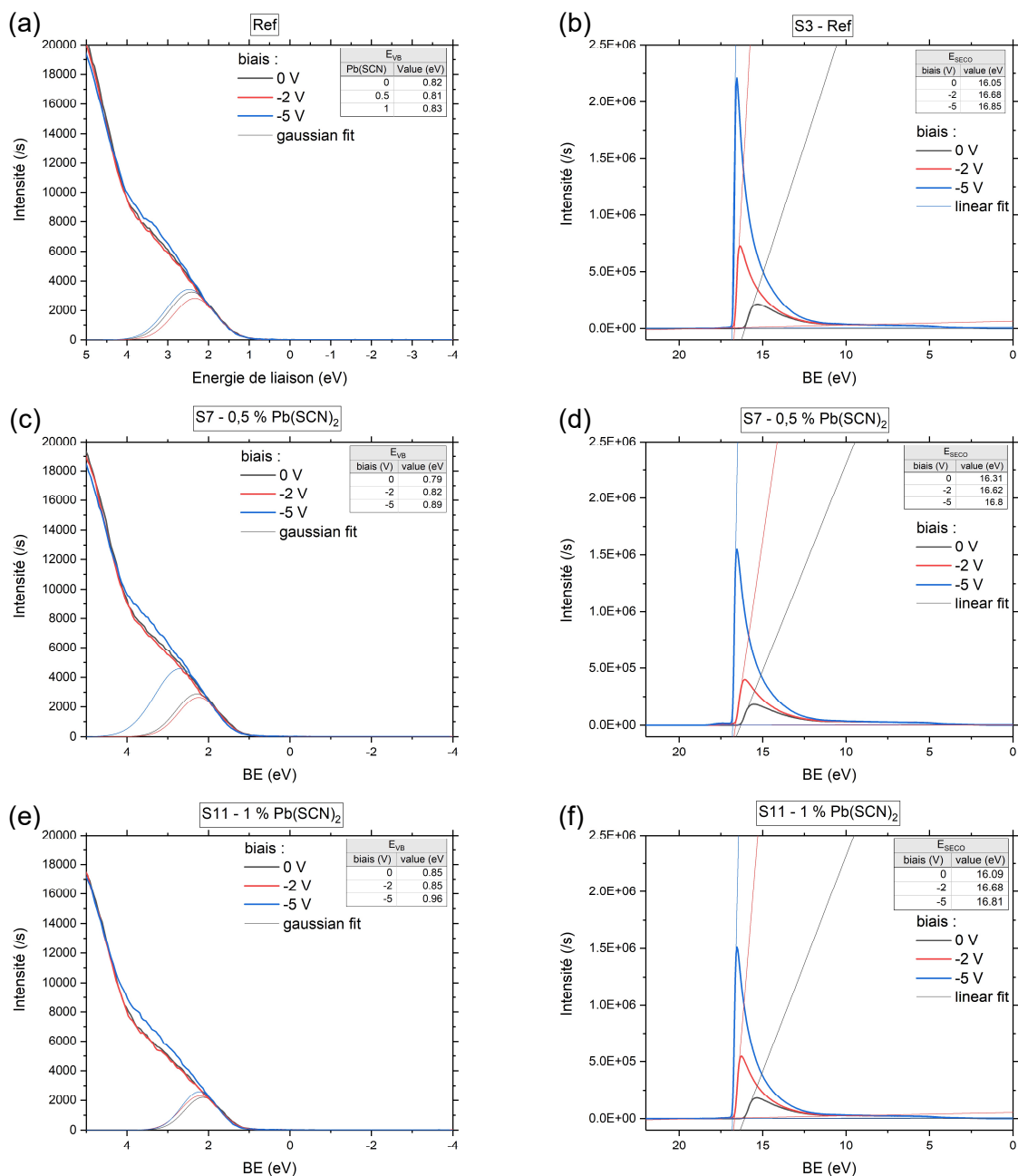


Figure annexe 36 – Mesures UPS et modélisations (a), (c), (e) gaussiennes de la bande valence et (b), (d) et (f) linéaires de l'énergie de coupure pour des échantillons V/IITO/PEDOT:PSS/PK avec un dopage au Pb(SCN)₂ de 0 %, 0,5 % et 1 %. Chaque échantillon est mesuré trois fois en changeant la tension de biais appliquée à l'échantillon.

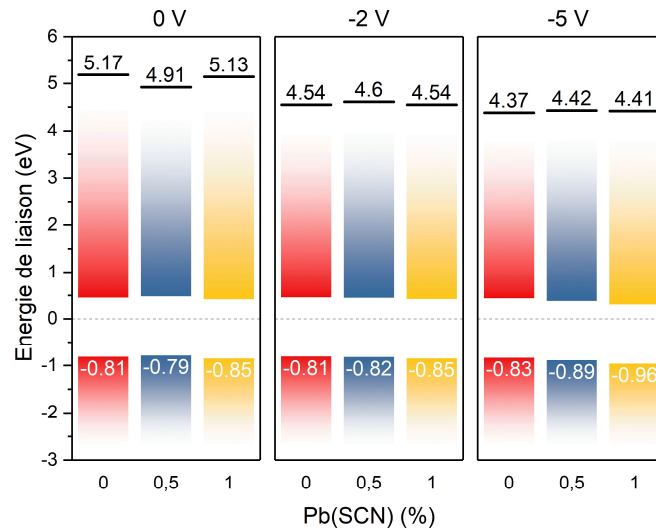


Figure annexe 37 – Diagrammes énergétiques des PK dopées avec $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ en fonction du biais de tension utilisé lors de la mesure UPS. Valeurs extraites des mesures UPS Figure annexe 36.

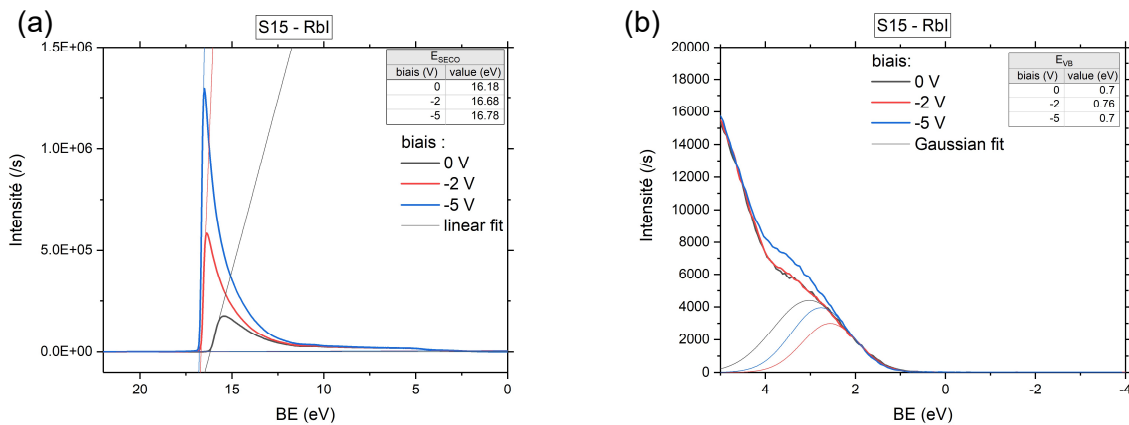


Figure annexe 38 - Mesures UPS et modélisations (a) gaussiennes de la bande valence et (b) linéaires de l'énergie de coupure pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec Rbl. Chaque échantillon est mesuré trois fois en changeant la tension de biais appliquée à l'échantillon.

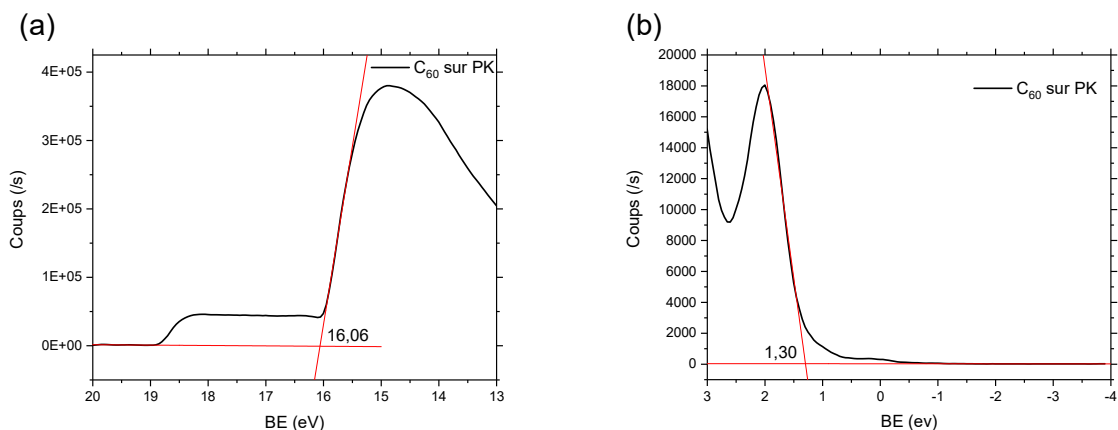


Figure annexe 39 – Spectres UPS et modélisations (a) de l'énergie de coupure et (b) de E_{VB} pour un échantillon V/ITO/HTL/PK/ C_{60} . En prenant $E_g^{C_{60}} = 1,7$ eV, on obtient $E_f - E_{CB} = 0,4$ eV.

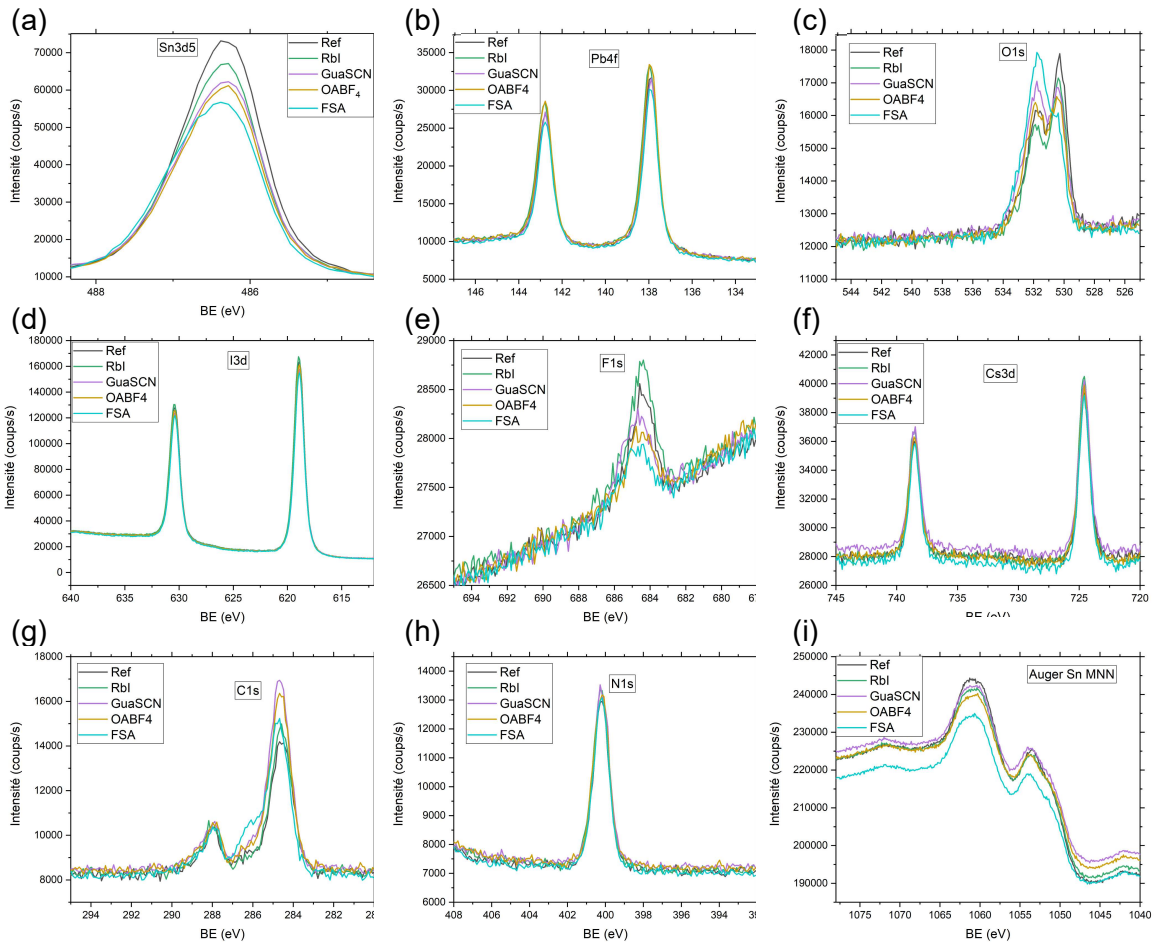


Figure annexe 40 – Spectres XPS hautes résolutions des pics (a) Sn 3d, (b) Pb 4f, (c) O 1s, (d) I 3d, (e) F 1s, (f) Cs 3d, (g) C 1s, (h) N 1s et (i) Auger Sn MNN pour des échantillons V/I/O/PEDOT:PSS/PK avec différents additifs.

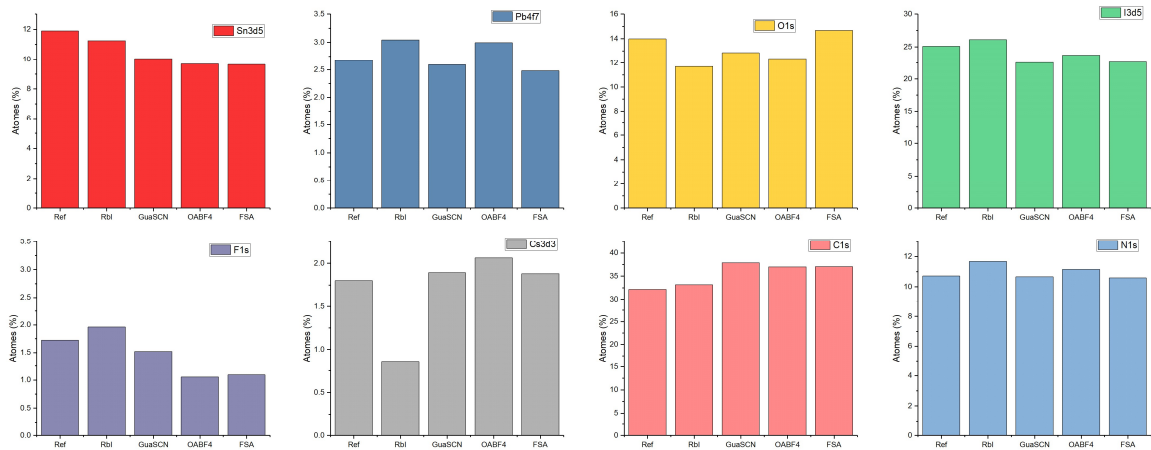


Figure annexe 41 – Proportions atomiques des éléments Sn, Pb, O, I, F, Cs, C et N en fonction de l'additif utilisé dans la PK. Données extraites des aires sous pics des mesures XPS hautes résolutions Figure annexe 40.

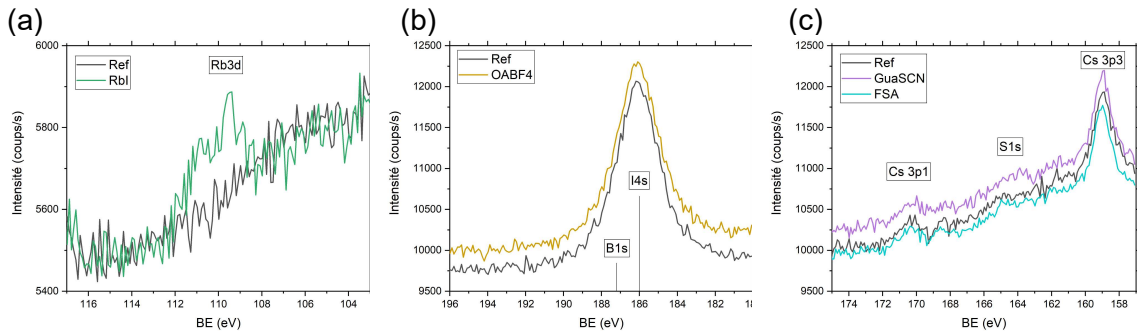


Figure annexe 42 – Spectres XPS hautes résolutions des pics (a) Rb 3d, (b) B 1s et (c) S 1s. Le pic B1s est trop peu intense et trop proche du pic I 4s pour le discerner. Le pic S 1s n'est pas discernable comparé au bruit de fond.

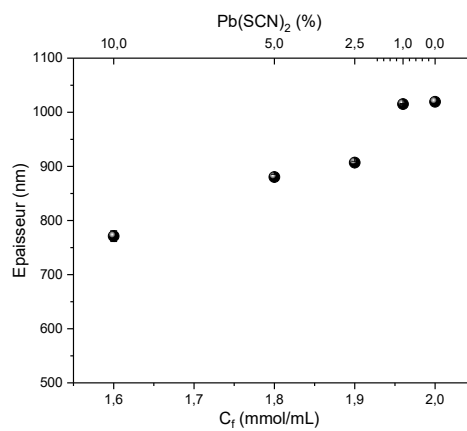


Figure annexe 43 – Epaisseur mesurée en coupe MEB des échantillons en fonction de la variation de la concentration de la solution de PK induite par l'ajout de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ concentré à 1 M.

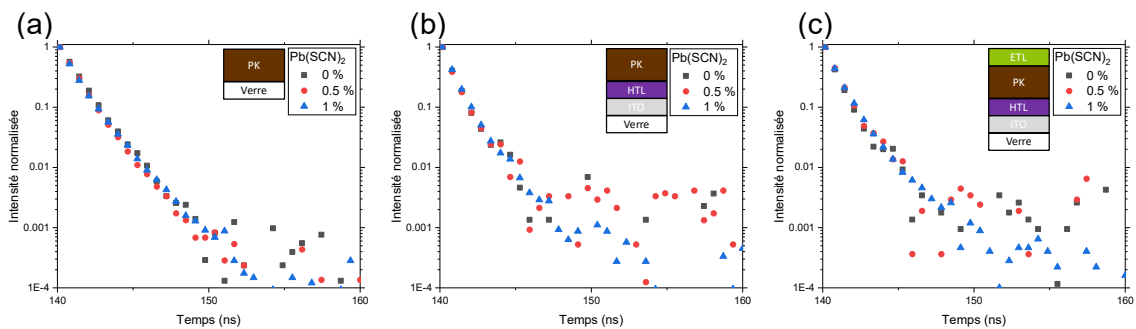


Figure annexe 44 – Courbes de TRPL pour des échantillons (a) V/PK, (b) V/IITO/PEDOT:PSS/PK et (c) V/IITO/PEDOT:PSS/PK/C60/BCP avec 0 %, 0,5 % ou 1 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ dans la PK.

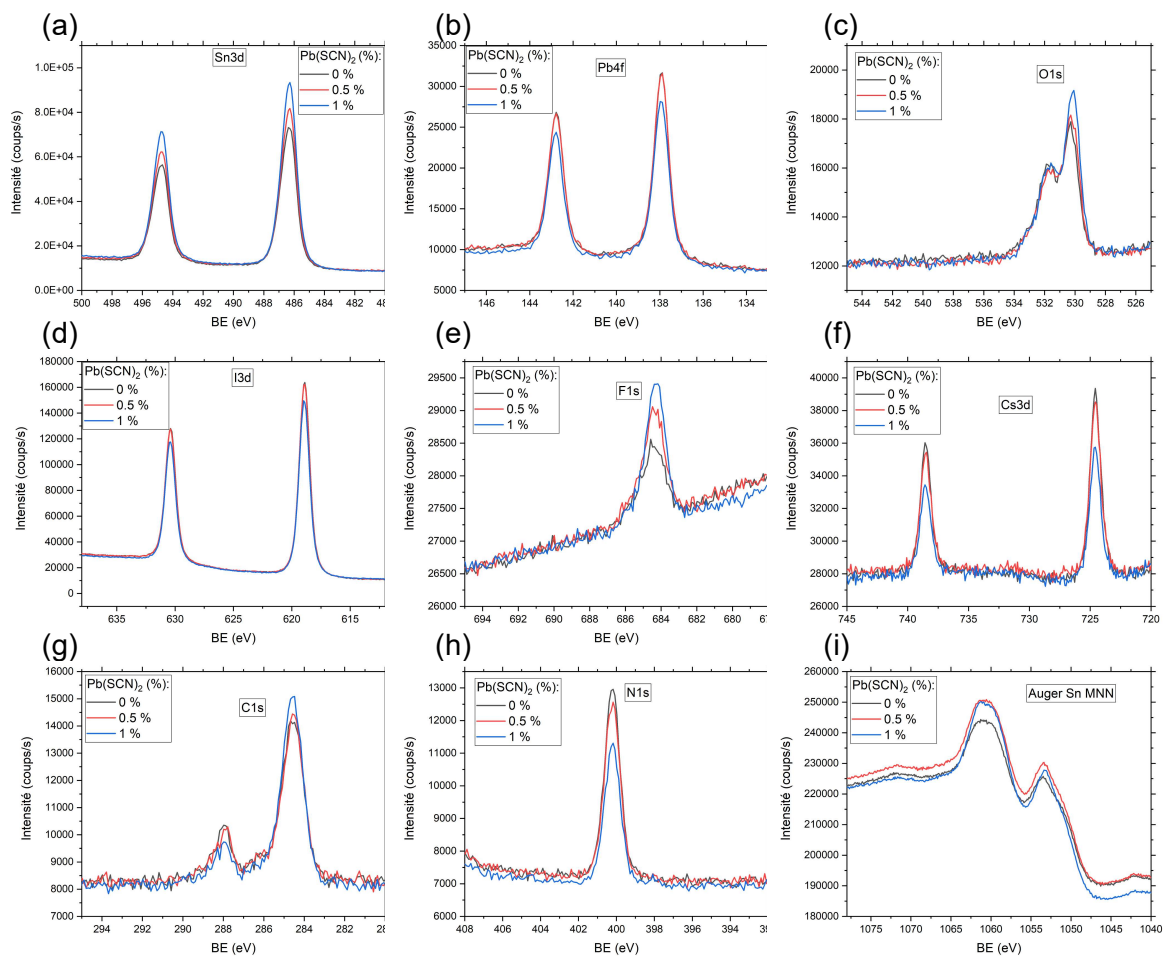


Figure annexe 45 – Spectres XPS hautes résolutions des pics (a) Sn 3d, (b) Pb 4f, (c) O 1s, (d) I 3d, (e) F 1s, (f) Cs 3d, (g) C 1s, (h) N1s et (i) Auger Sn MNN pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec 0 %, 0,5 % et 1 % de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$.

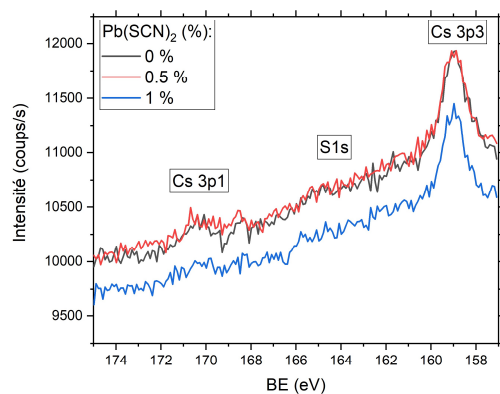


Figure annexe 46 – Spectre XPS haute résolution proche du pic S 1s.

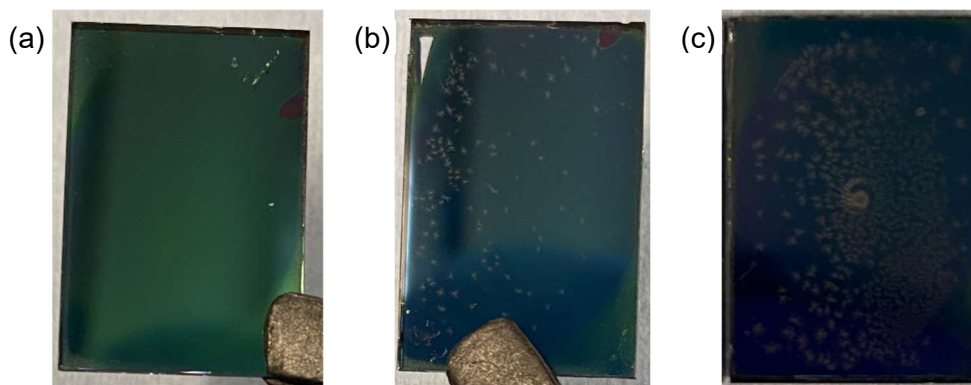


Figure annexe 47 – Photos de la surface arrière des échantillons avec (a) PK non dopée Rbl, (b) PK dopée Rbl avec le procédé standard et (c) PK dopée Rbl avec un procédé sans agitation magnétique après incorporation du Rbl dans l'encre de PK.

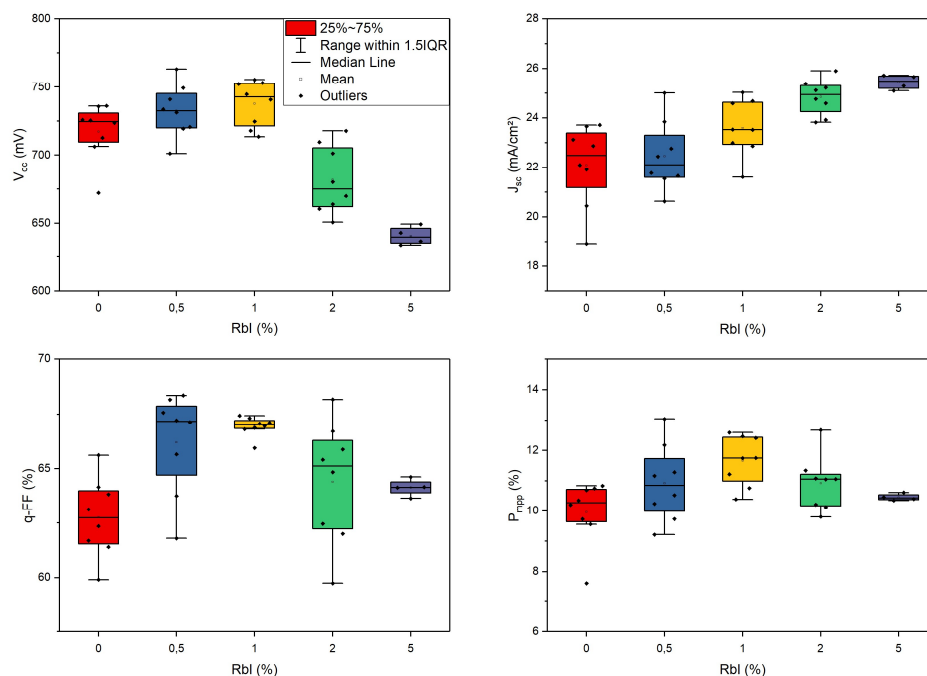


Figure annexe 48 – Paramètres PV de cellule simple jonction NBG avec différents taux de Rbl. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies mesurées après fabrication.

Annexe 3.6. Passivation de surface de la pérovskite

Pérovskite	c	Solvants	Mélange	Filtration	V	Tournette	Recuit	Ref
	M	r	h °C	PTFE 0,22 μm	μL	rpm/s/rpm.s ⁻¹	°C min	
$CS_{0.05}FA_{0.7}MA_{0.2}$ $5Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$	0,5	IPA:Tol	4:3			4000/25/-	100 5	[138]
$CS_{0.25}FA_{0.75}Pb_{0.5}$ $5Sn_{0.5}I_3$	0,5	IPA:Tol	1:1	2 70	oui	120 4000/20/-	100 5	[86]

$\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.3}$ $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	0,5	IPA:Tol	1:1	3	70	oui	120	4000/20/1333	100	5	[227]
$\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}_{0.5}$ $\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	0,5	IPA:Tol	1:1	12	70	oui		4000/20/-	100	5	[404]
$\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.3}\text{Pb}_{0.5}$ $\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	0,5	IPA:Tol						4000/25/-	100	5	[117]
$\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.2}$ $5\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	0,5	IPA:Tol	4:3					4000/25/1300	100	5	[100]
$\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.3}$ $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$	0,5	IPA:Tol		2	60	oui	150	4000/30/1333	100	5	[140]
$\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.6}\text{MA}_{0.3}$ $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{I}_3$		Tol					80	4000/30	100	5	[260]

Tableau annexe 8 – Tableau récapitulatif des paramètres de dépôts de l'EDA₂ comme traitement de surface à la tournette utilisés dans la littérature.

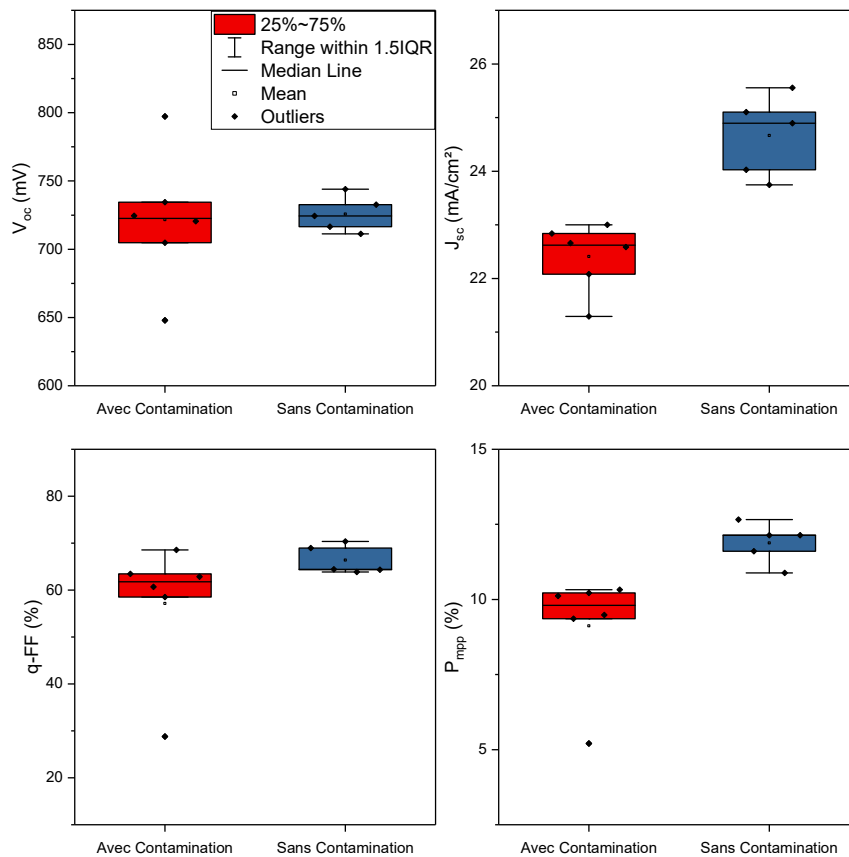


Figure annexe 49 – Paramètres PV de cellules simple jonction réalisées avec ou sans contamination à l'air.

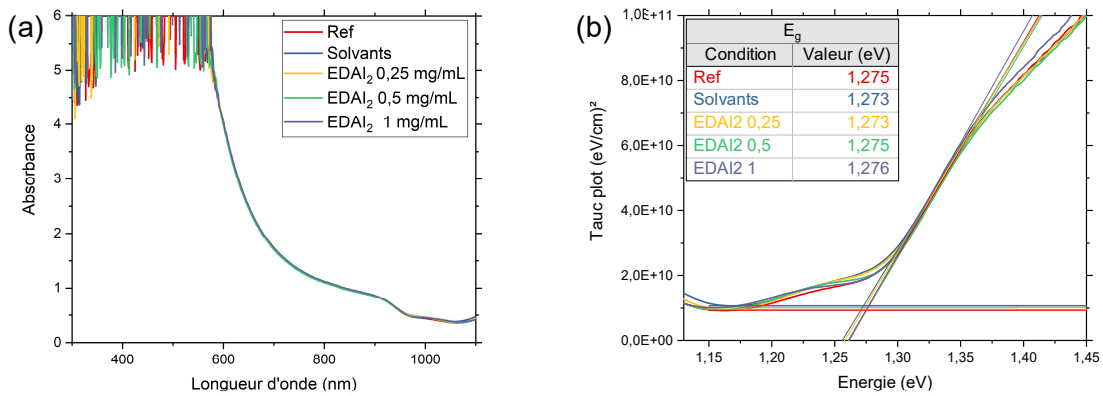


Figure annexe 50 – (a) Absorbance et (b) tracé de Tauc avec modélisations linéaires pour déduire E_g , pour des échantillons V/ITO/PEDOT:PSS/PK avec ou sans traitement de surface à l'EDA12.

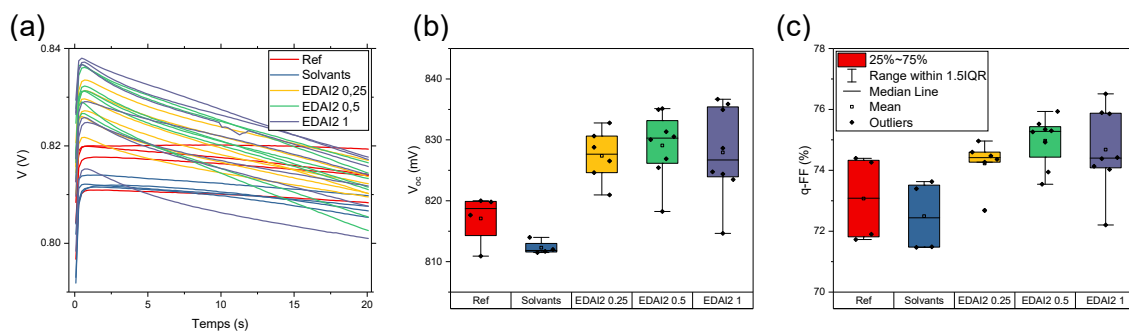


Figure annexe 51 – (a) Tension en fonction du temps à courant nul (i.e. suivi de la V_{oc}) pour des cellules simple jonction avec ou sans traitements de surface EDA12. (b) V_{oc} extraites de la moyenne des premières secondes lors du suivi de la V_{oc} et (c) q-FF calculé d'après les valeurs de V_{oc} de la figure (b).

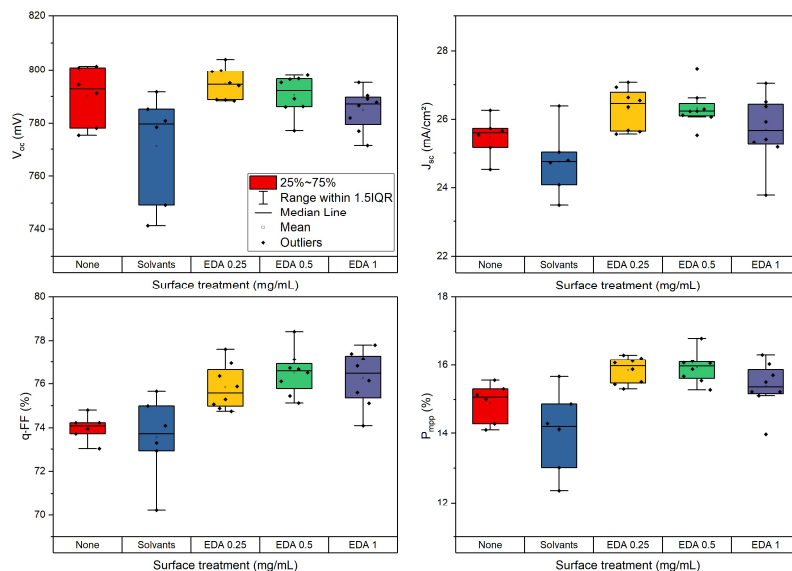


Figure annexe 52 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec ou sans traitement de surface à l'EDA12. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies mesurées après fabrication des échantillons.

Annexe 4. Chapitre 4

Annexe 4.1. Simulations

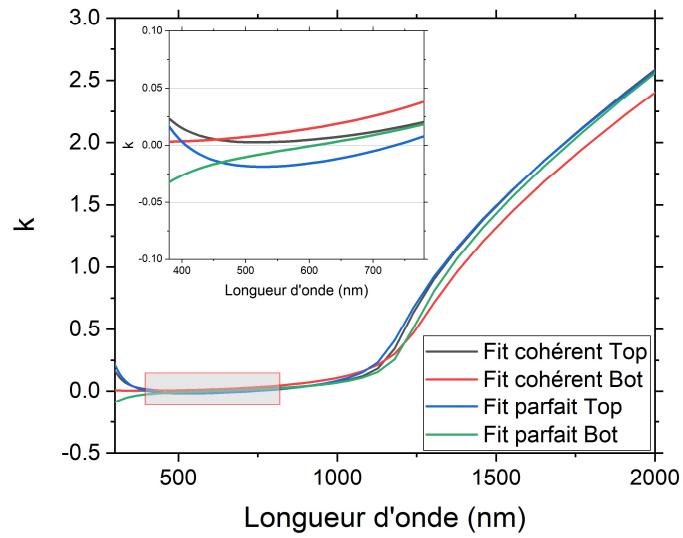


Figure annexe 53 – Indice optique imaginaire, k , d'une bi couche d'ITO pour une modélisation physiquement cohérente ou une modélisation parfaite (au détriment de la cohérence).

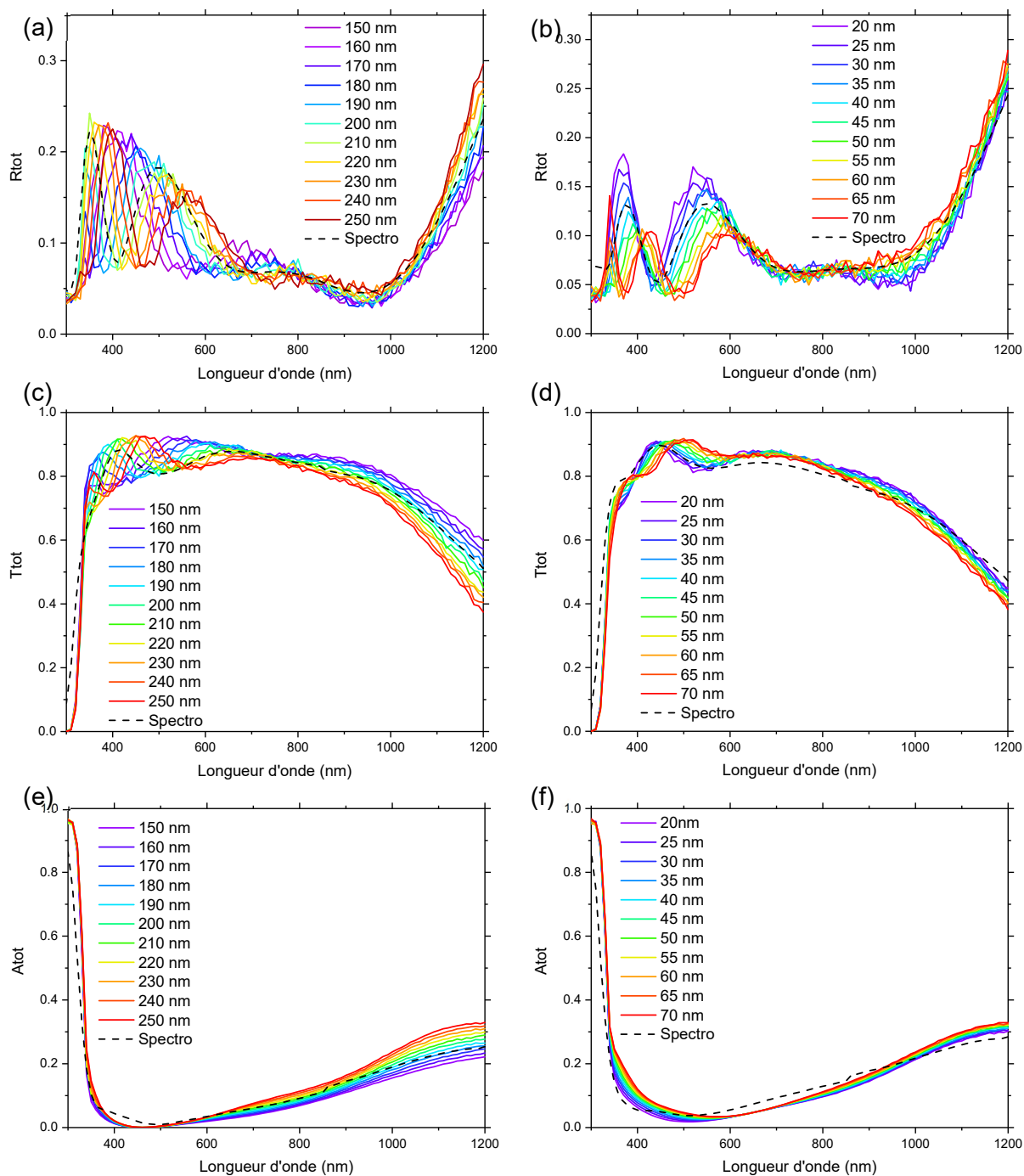


Figure annexe 54 – (a) R, (c) T et (e) A des simulations optiques d'un empilement V/ITO avec variation d'épaisseur de l'ITO. (b) R, (d) T et (f) A des simulations optiques d'un empilement V/ITO/PEDOT:PSS avec variation d'épaisseur du PEDOT:PSS.

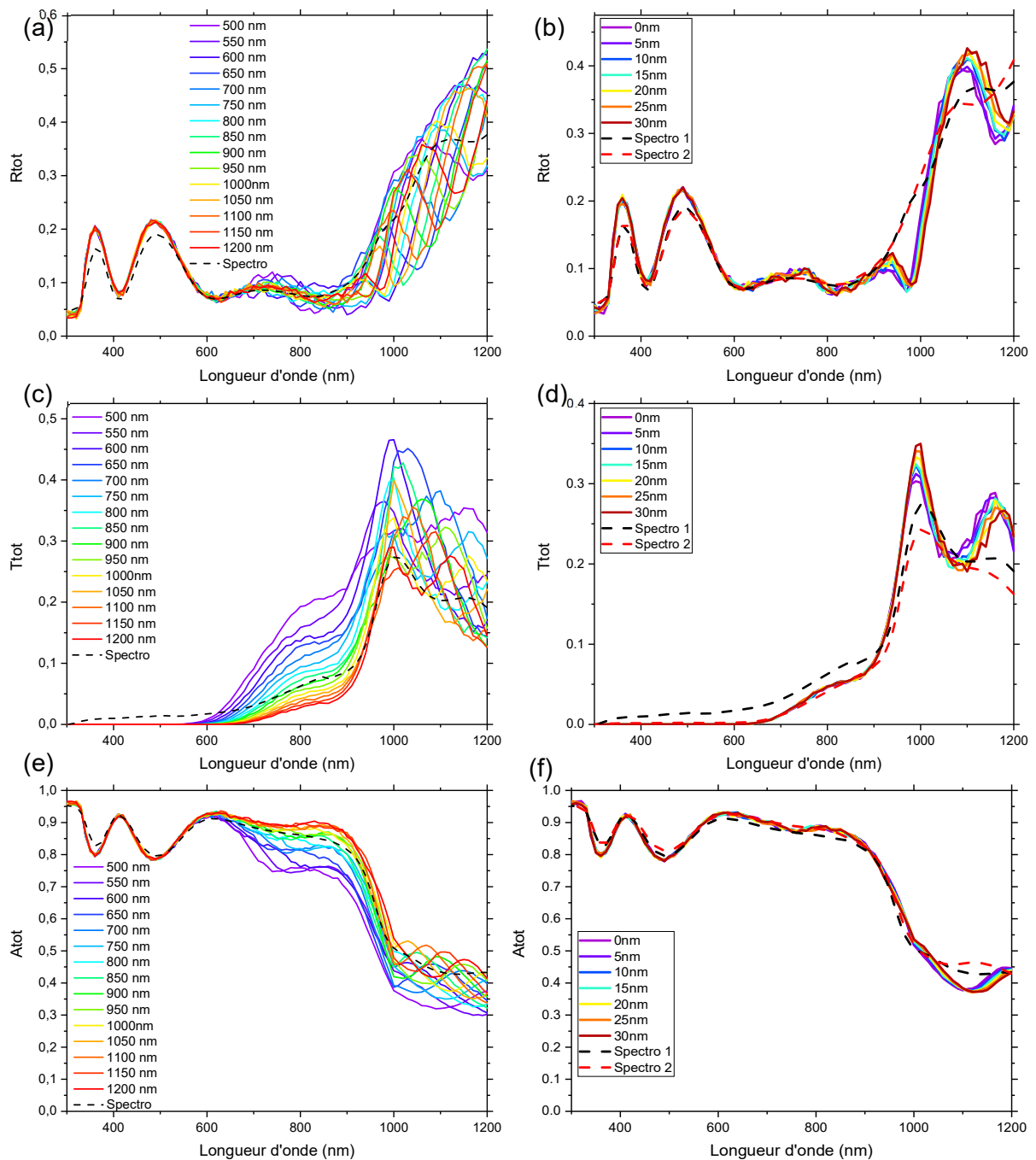


Figure annexe 55 – (a) R, (c) T et (e) A des simulations optiques d'un empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP avec variation d'épaisseur de la PK. (b) R, (d) T et (f) A des simulations optiques d'un empilement V/ITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP avec variation d'épaisseur du C₆₀.

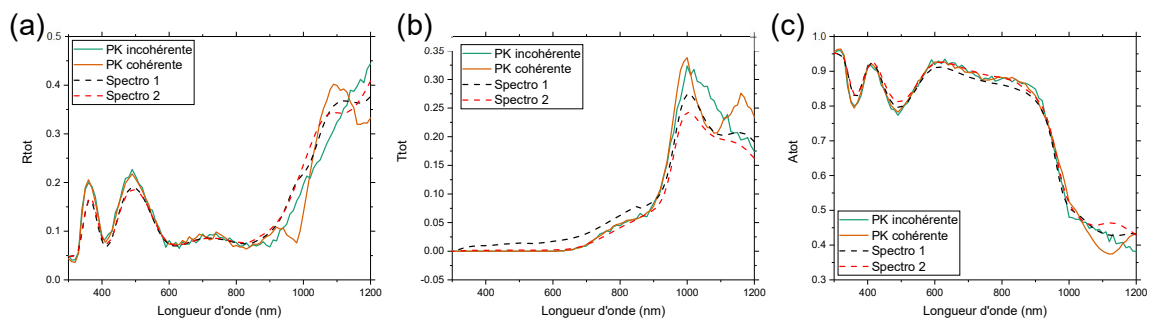


Figure annexe 56 – Spectres R, T et A obtenus par simulation de l'empilement V/IITO/PEDOT:PSS/PK/C₆₀/BCP avec un modèle cohérent ou incohérent de la PK, et des mesures spectrophotométriques.

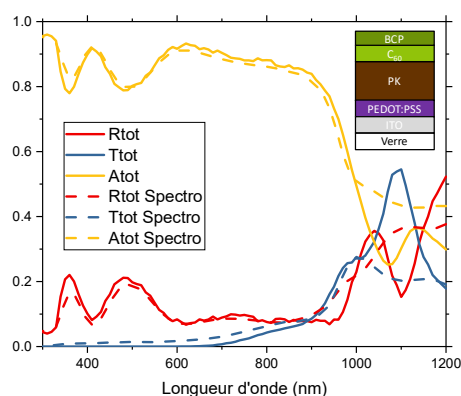


Figure annexe 57 – Résultats optiques des simulations d'une cellule simple jonction NBG comparés aux mesures au spectrophotomètre. Le modèle de la PK NBG est modifié pour moins absorber après 1000 nm.

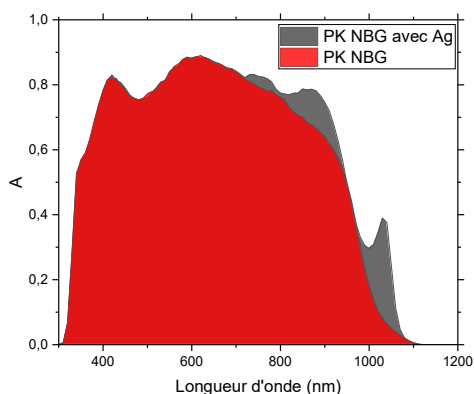


Figure annexe 58 – Absorption de la PK NBG issu de la simulation d'une cellule simple jonction NBG avec ou sans Ag au-dessus de l'empilement.

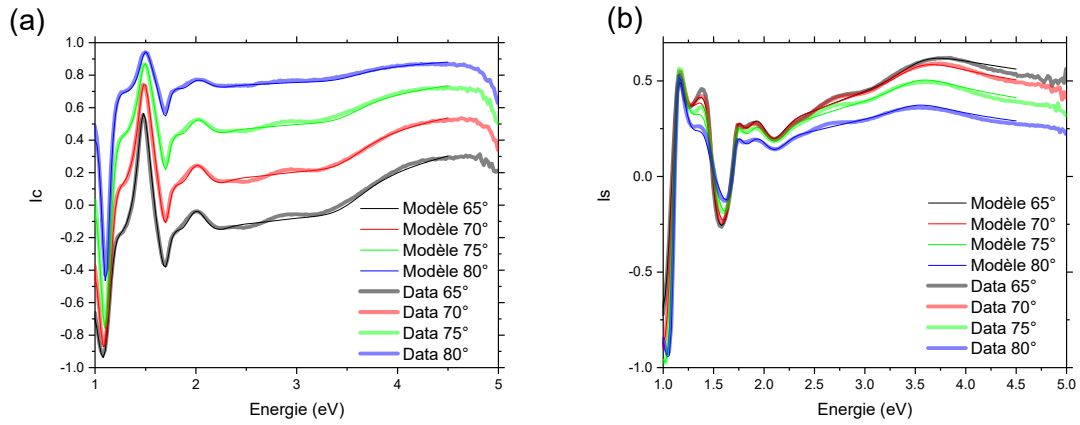


Figure annexe 59 – Paramètres ellipsométriques (a) I_c et (b) I_s d'un empilement V/ITO/2PACz/PK WBG à différents angles de faisceau incident pour les mesures et les modèles associés.

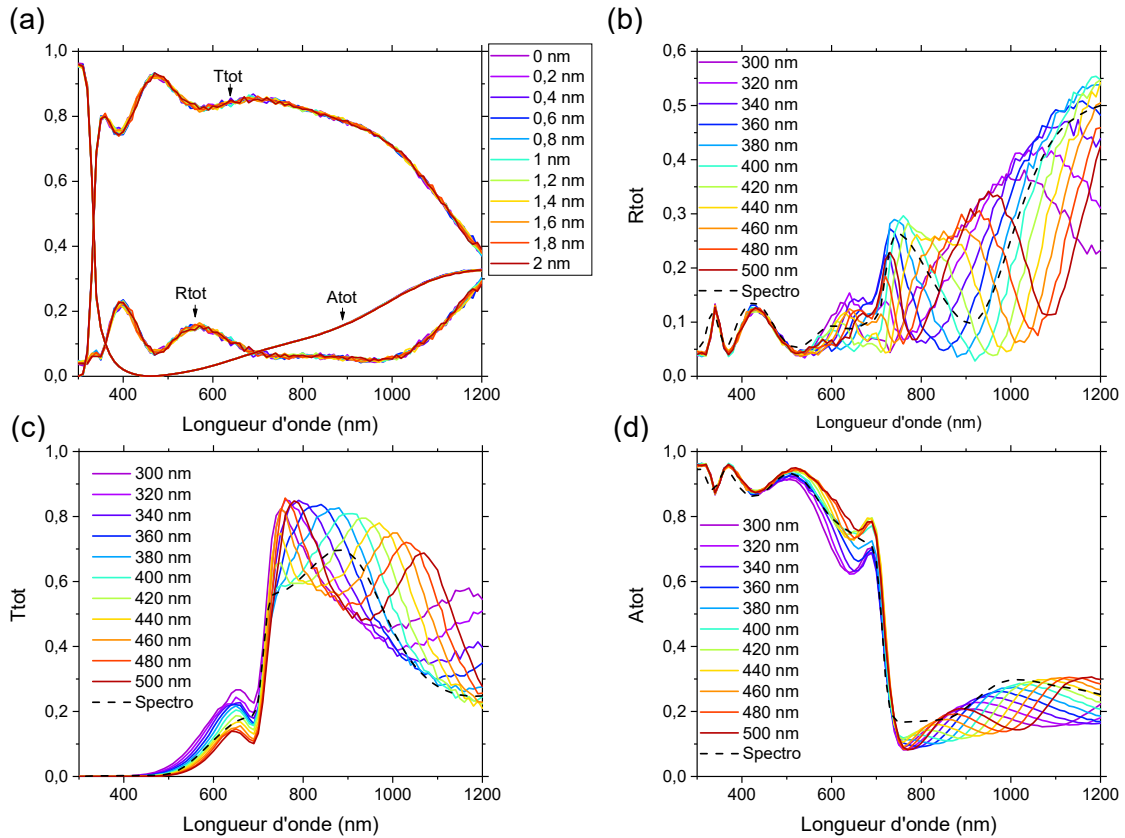


Figure annexe 60 – (a) Spectres R, T et A issues des simulations optiques de l'empilement V/ITO/2PACz avec variation d'épaisseur du 2PACz. (b) R, (c) T et (d) A issues des simulations optiques de l'empilement V/ITO/2PACz/PK WBG avec variation d'épaisseur de la PK WBG.

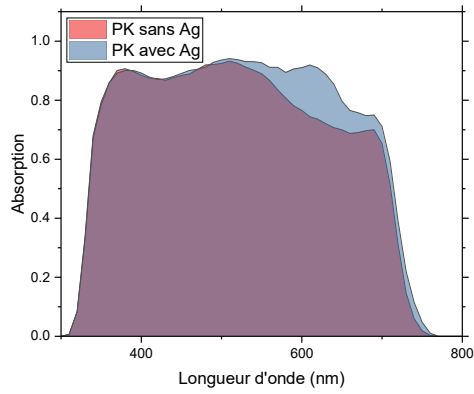


Figure annexe 61 – Absorption simulé de la PK WBG d'une cellule simple jonction WBG avec ou sans Ag en fin d'empilement.

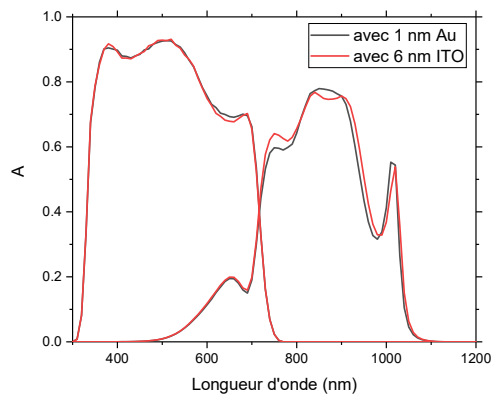


Figure annexe 62 – Absorption issues des simulations des couches de PK WBG et NBG dans une cellule tandem avec de l'Au ou de l'ITO_{rec} comme couche de recombinaison.

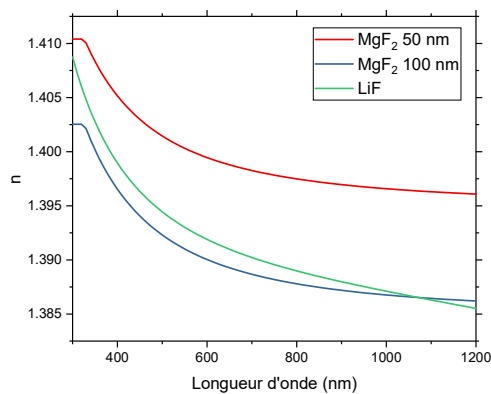


Figure annexe 63 – Indice optique réel des couches MgF₂ à 50 nm, à 100 nm ou du LiF.

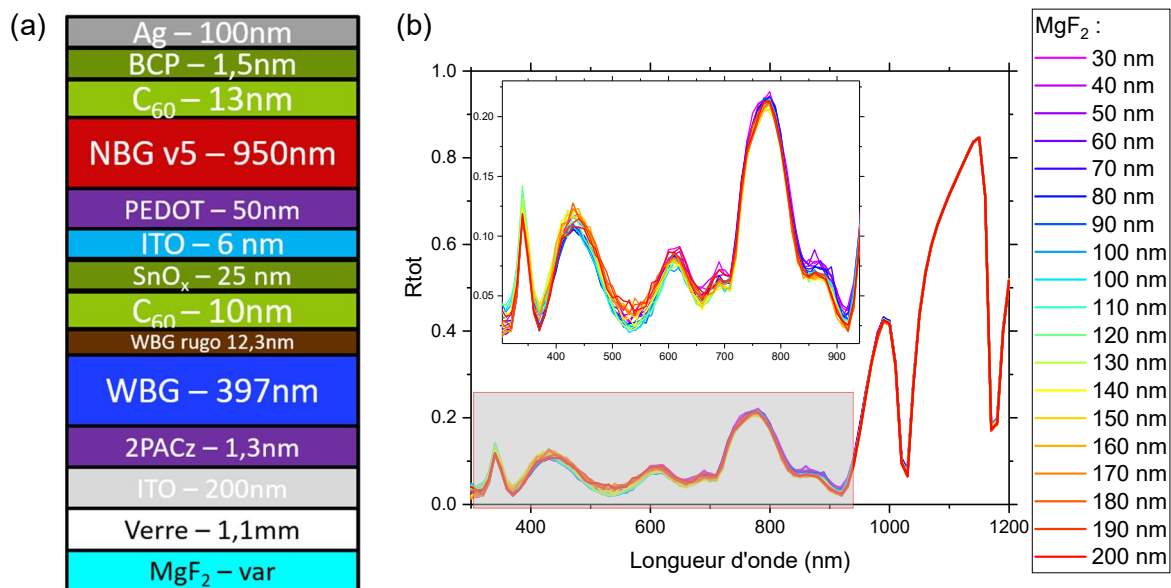


Figure annexe 64 – (a) Schéma de l'empilement avec indication des épaisseurs pour la simulation d'une cellule tandem avec une couche MgF₂ en face avant. (b) réflectivité totale d'une cellule tandem avec variation du MgF₂.

Annexe 4.2. Variation du ratio I/Br dans la cellule à grande énergie de bande interdite

Cette étude fait varier le ratio des halogènes I/Br entre 75/25 et 55/45. L'expérience utilise une encre de PK stœchiométrique avec des précurseurs dissous dans un seul pilulier, voir II.1.3. Le rapport I/Br est analysé par mesure MEB-EDX en surface des échantillons, Tableau annexe 9. Les résultats montrent une évolution cohérente du ratio I/Br en fonction des proportions utilisées lors de la formulation de l'encre. Il y a toutefois un léger surplus de Br d'environ 5 % absolu comparé à la consigne. Il est possible qu'il y ait des migrations préférentielles du Br en surface ce qui pourrait expliquer cette différence. Une analyse par ToF-SIMS pourrait permettre de confirmer cette hypothèse.

I/Br – Encre PK	75:25	70:30	65:35	60:40	55:45
I/Br - EDX	70:30	62:38	59:41	52:48	50:50

Tableau annexe 9 – Ratio I/Br mesuré par EDX en fonction du ratio utilisé pour la formulation de l'encre.

L'énergie de bande interdite, E_g , est obtenue par trois techniques de caractérisation : (i) modélisations de Tauc, (ii) mesures PL et (iii) mesures EQE, Figure annexe 65 (a), (b) et (c). Les valeurs de E_g en fonction du taux de brome et de la technique utilisée sont montrées sur la Figure annexe 65 (d). La variation de E_g est linéaire en fonction du taux de brome, x . E_g est égale ou supérieure à 1,78 eV avec un taux de brome de 40 % et plus. Les mesures PL montrent un changement de forme du pic avec l'apparition d'un second pic aux bas angles pour des taux de brome supérieurs à 40 %, Figure annexe 65 (b). L'apparition d'un second pic à grande longueur d'onde est attribuée à la ségrégation des halogènes, c'est-à-dire qu'il y a la formation d'une seconde phase de PK plus riche en iode avec une énergie de bande interdite plus faible. Pour l'EQE, les valeurs de courants sont très différentes entre les conditions mais ces variations sont suspectées d'être liées à la prise de contact et à la qualité des échantillons

et non à une variation de la composition, Figure annexe 65 (c). E_g est néanmoins indépendant de cela et peut être extrait par une modélisation logistique, voir II.2.1.2.

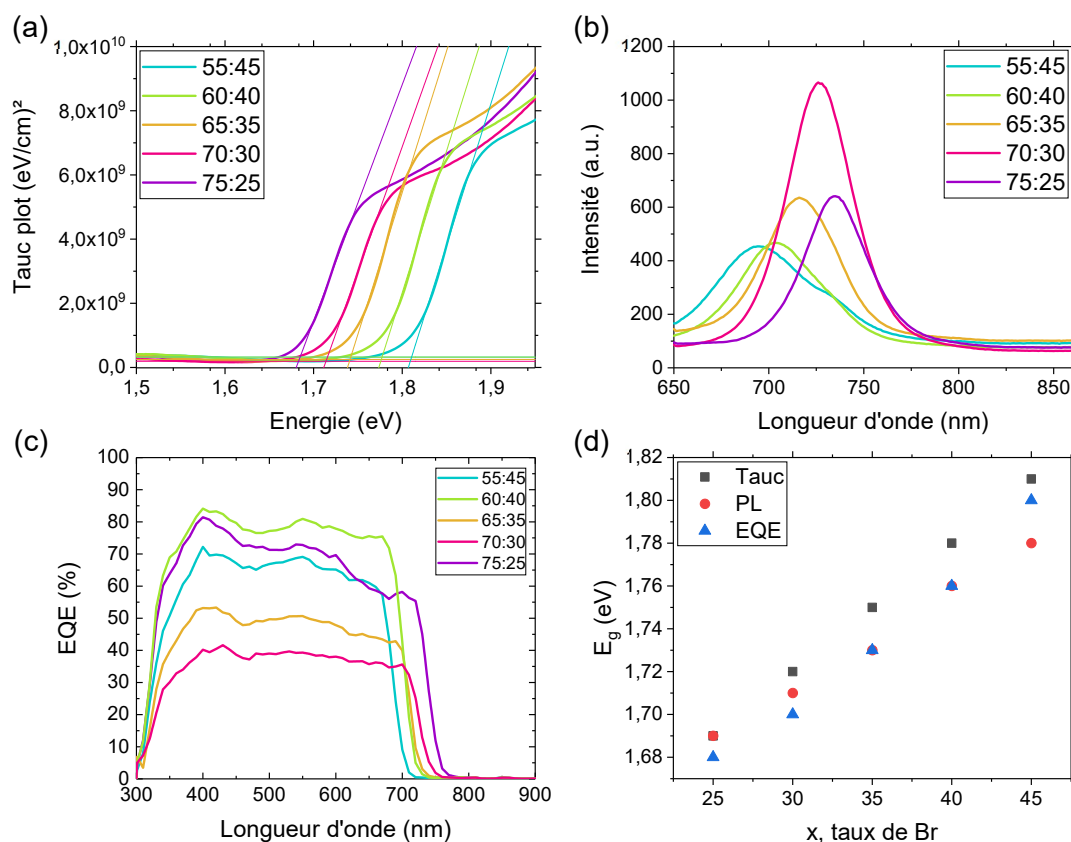


Figure annexe 65 – (a) Tracé de Tauc et modélisations linéaires, (b) photoluminescence et (c) EQE des échantillons V/ITO/2PACz/PK avec variation du rapport I/Br indiqué en légende. (d) Energie de bande interdite, E_g , en fonction du taux de brome, x pour la PK $FA_{0,83}Cs_{0,17}Pb(1-x/100)Br_{x/100}^3$, obtenue après modélisations des trois caractérisations précédentes.

Tous les échantillons montrent la même phase cubique, Figure annexe 66 (a). La position des pics se décale vers les grands angles de diffraction lorsque le taux de Br augmente, Figure annexe 66 (b). Ce résultat indique que le Br de rayon atomique 115 pm remplace l'I de rayon atomique 140 pm et diminue donc la taille de la maille cristalline. Aussi, l'intensité des pics de PK varie entre échantillons. Notamment, le ratio des aires sous pics (001)/(011) augmente avec la diminution du rapport I/Br, Figure annexe 66 (c). Lorsque I/Br vaut 55/45, le pic le plus intense est le pic (001), cela montre un changement d'orientation préférentiel ce qui peut avoir un impact sur les performances PV des cellules [405], [406].

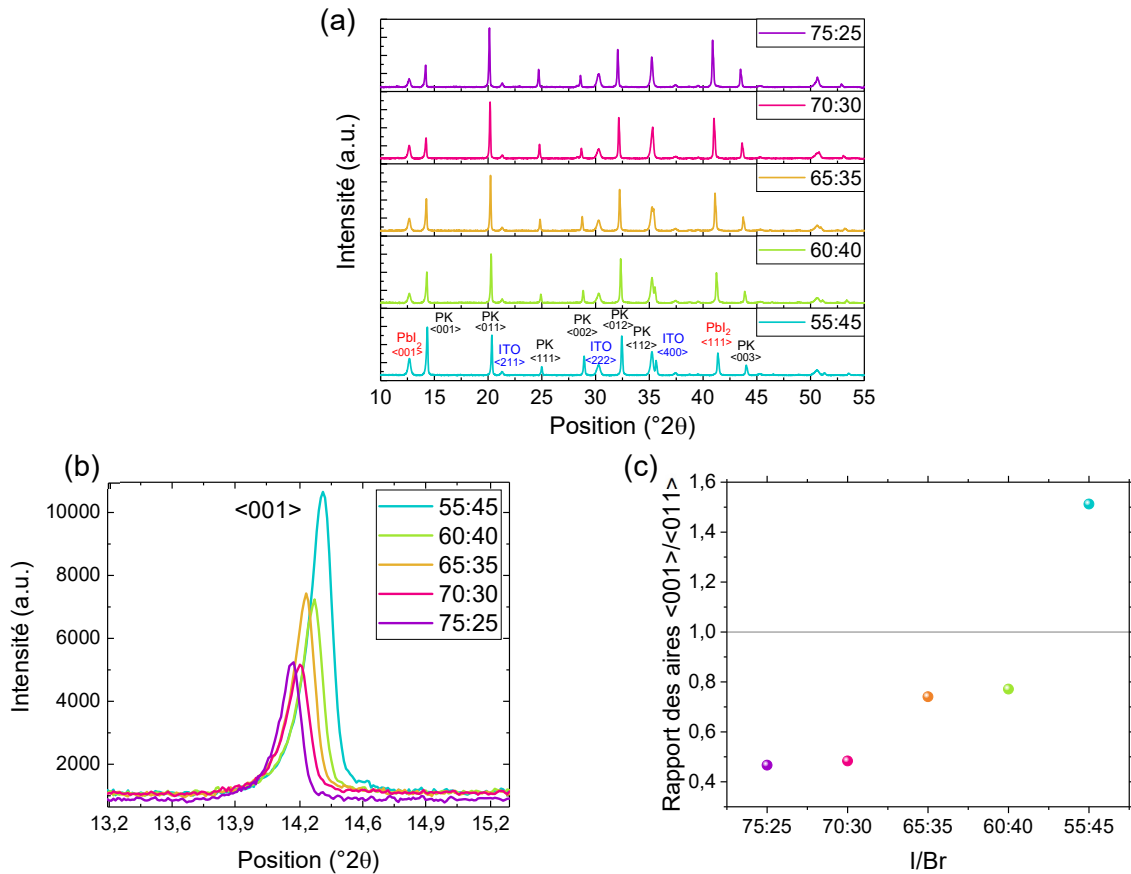


Figure annexe 66 – (a) Diffractogrammes avec indexations des pics de Bragg, (b) zoom sur le pic (001) de la PK et (c) rapport des aires des pics (001)/(011) en fonction de la variation du rapport I:Br.

Les performances PV d'une partie des conditions sont présentées sur la Figure annexe 67. Les résultats montrent une augmentation de la V_{oc} de 1082 mV à 1100 mV, une diminution du J_{sc} de 17,2 mA/cm² à 14,3 mA/cm² et du FF de 73 % à 64 % avec la diminution du rapport I/Br. Les performances des cellules passent ainsi de 13,3 % à 9,8 %. L'augmentation de la V_{oc} de 20 mV ne correspond pas au décalage de E_g de 100 meV, il y a donc une augmentation du déficit en V_{oc} avec la diminution de I/Br, comme attendu par la littérature [133]. Aussi le J_{sc} diminue plus fortement qu'il ne devrait car les courbes EQE sont plus faibles avec un ratio I/Br plus faible, Figure annexe 68. Ce phénomène est plus prononcé pour le ratio 70/30 que le ratio 60/40. Enfin, la diminution du FF est liée à l'augmentation de la R_{oc} et la diminution de la R_{sh} pour les mauvaises cellules de la condition I/Br égale à 60/40, Figure annexe 69.

Cette étude conclue donc que l'ajustement du ratio I/Br jusqu'à 60/40 permet une augmentation de E_g jusqu'à la valeur souhaitée de 1,8 eV. Néanmoins, ce changement s'accompagne d'une augmentation du $V_{deficit}$ et de pertes sur le FF qui proviennent probablement de la ségrégation des halogènes et de mauvais alignement énergétiques aux interfaces.

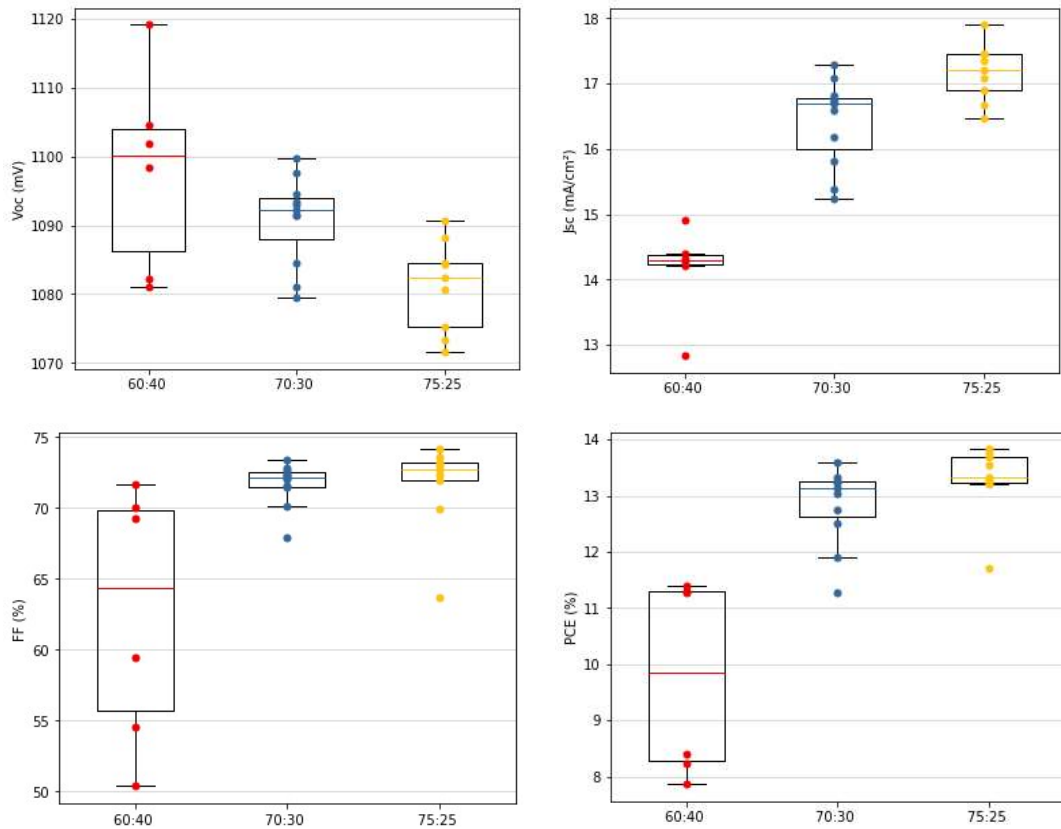


Figure annexe 67 – Performances PV de cellules simple jonction WBG avec variation du rapport I/Br. Les paramètres sont extraits des courbes JV. La calibration du spectre solaire est faite sur une cellule Si filtrée 300-800 nm.

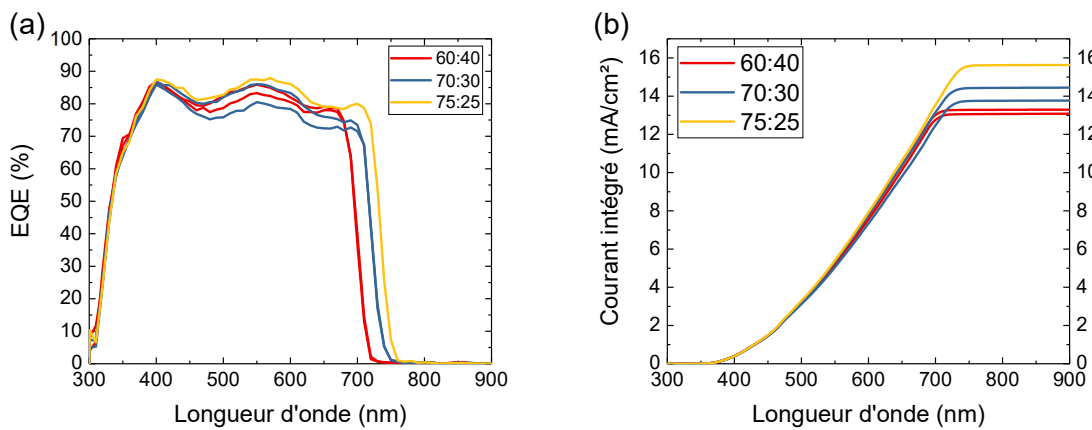


Figure annexe 68 – (a) Mesures EQE et (b) courant intégré pour des cellules solaires simple jonction WBG avec différents ratios I/Br détaillés en légende.

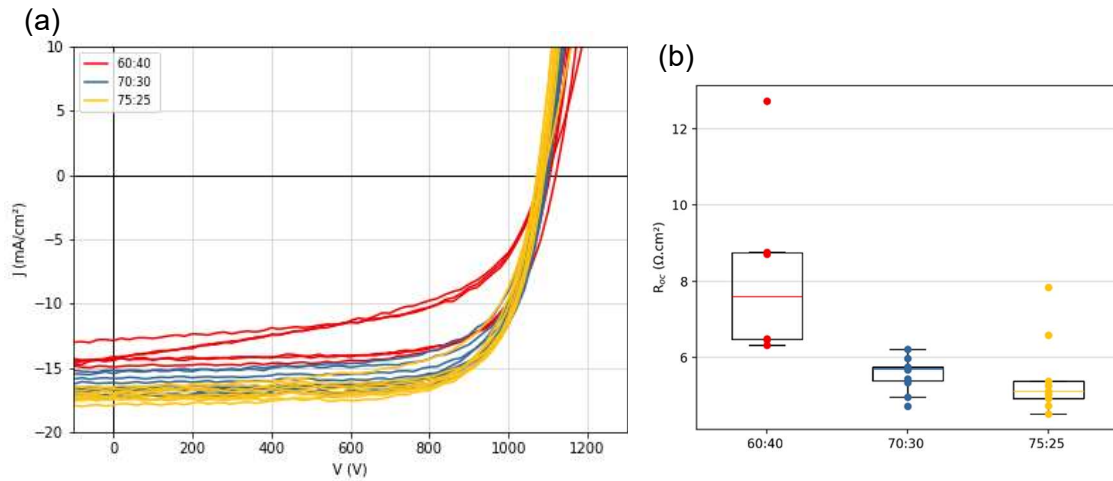


Figure annexe 69 – (a) Courbes JV des cellules simple jonction WBG avec variation du rapport I/Br dans la composition de la PK et (b) R_{oc} extraite des courbes.

Annexe 4.3. Optimisations jonction de recombinaison

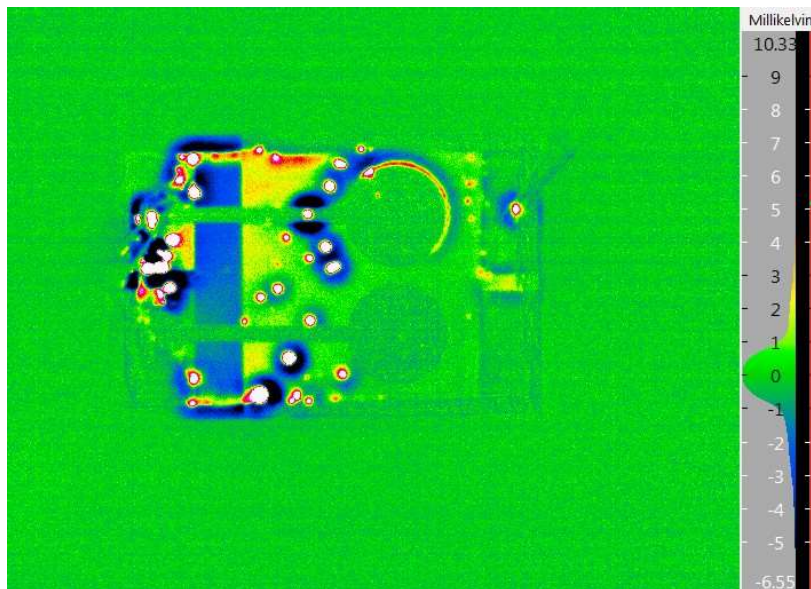


Figure annexe 70 – Image DLIT d'un substrat avec deux cellules solaires tandem PK/PK vues de dessus pour un design haltère. La RJ utilisé pour cette cellule est avec du MoO_x. Les points blancs montrent l'emplacement des court-circuits. Seule la cellule du haut est connectée pourtant des court-circuits sont visibles de partout sur l'échantillon. Ceci est possible car les couches d'ITO dans la RJ et sur le verre ne sont pas gravées.

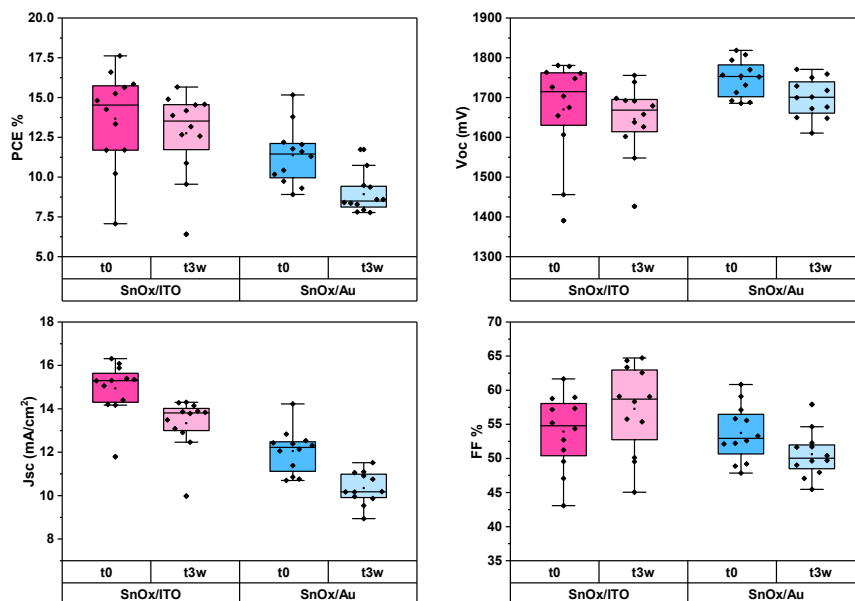


Figure annexe 71 – Paramètres PV de cellules tandem avec variation de la couche recombinaire mesurées après 0 semaine et 3 semaine. Les paramètres sont extraits de la modélisation des courbes JV.

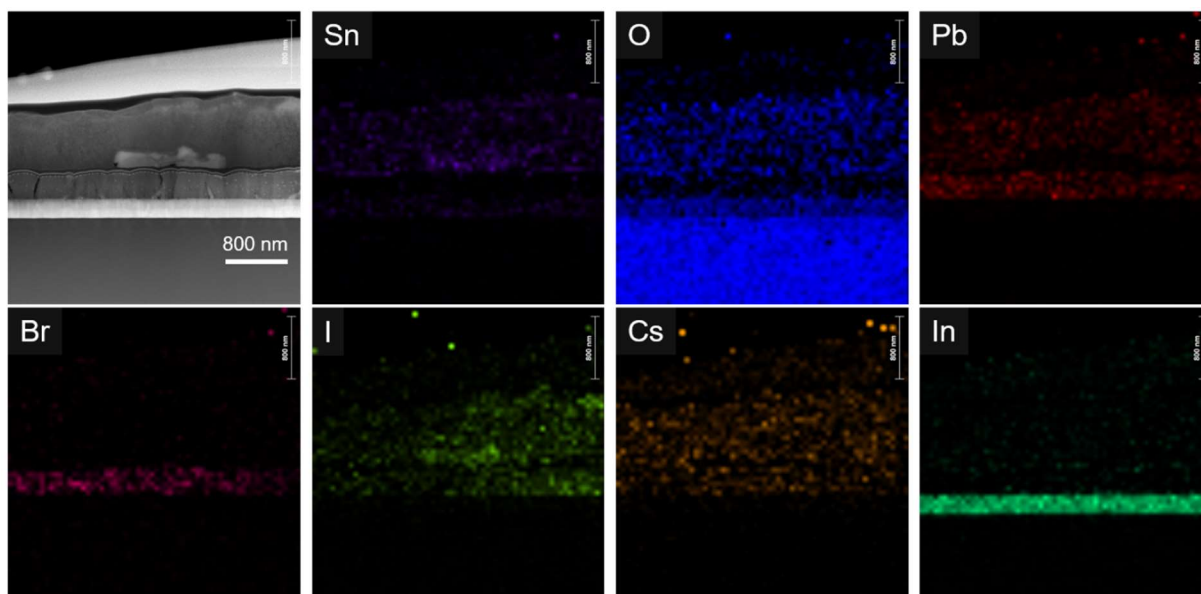


Figure annexe 72 – Image TEM et cartes EDX des éléments Sn, O, Pb, Br, I, Cs et In sur un échantillon tandem PK/K en coupe.

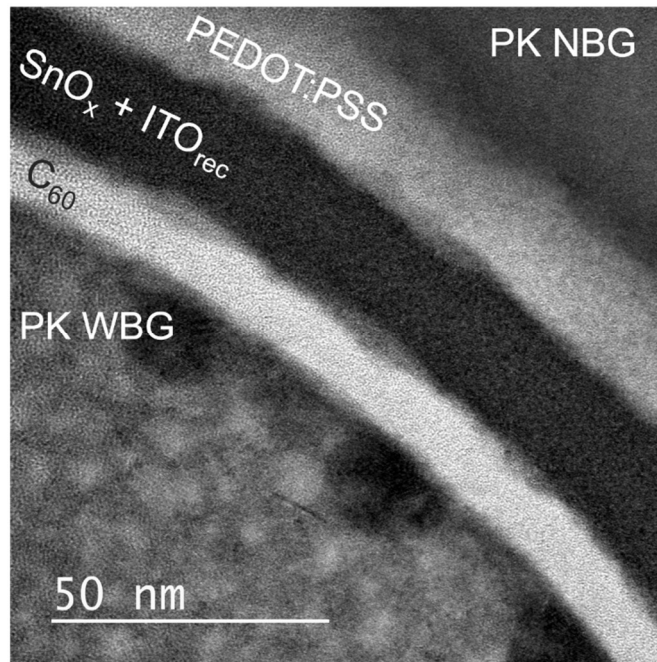


Figure annexe 73 – Image TEM de la RJ d'une cellule tandem PK/PK avec un détecteur HAADF.

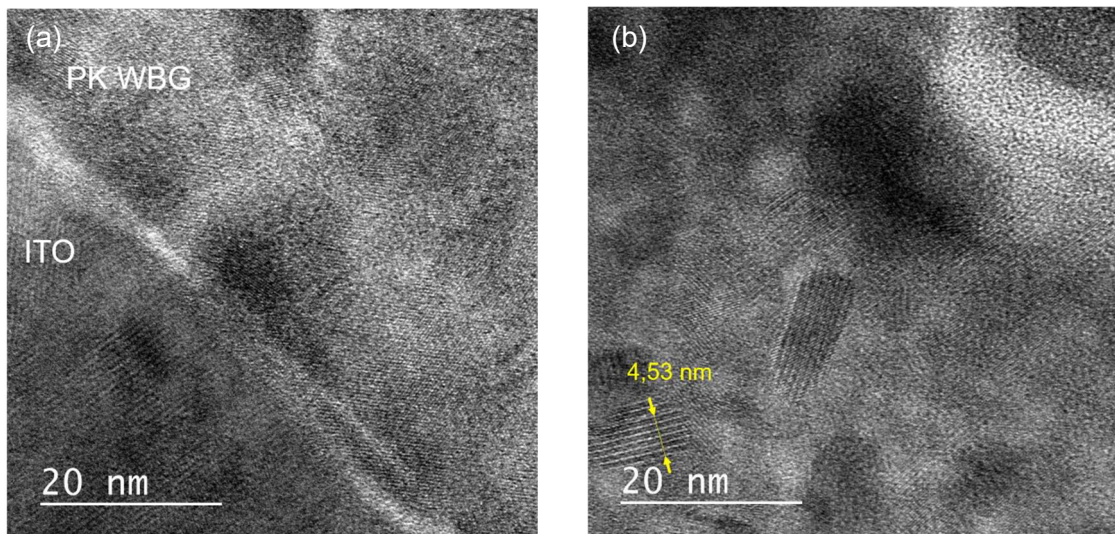


Figure annexe 74 – Images TEM (a) de l'interface ITO/PK WBG et (b) de la PK WBG. La distance mesurée en jaune correspond à 6 plans atomiques.

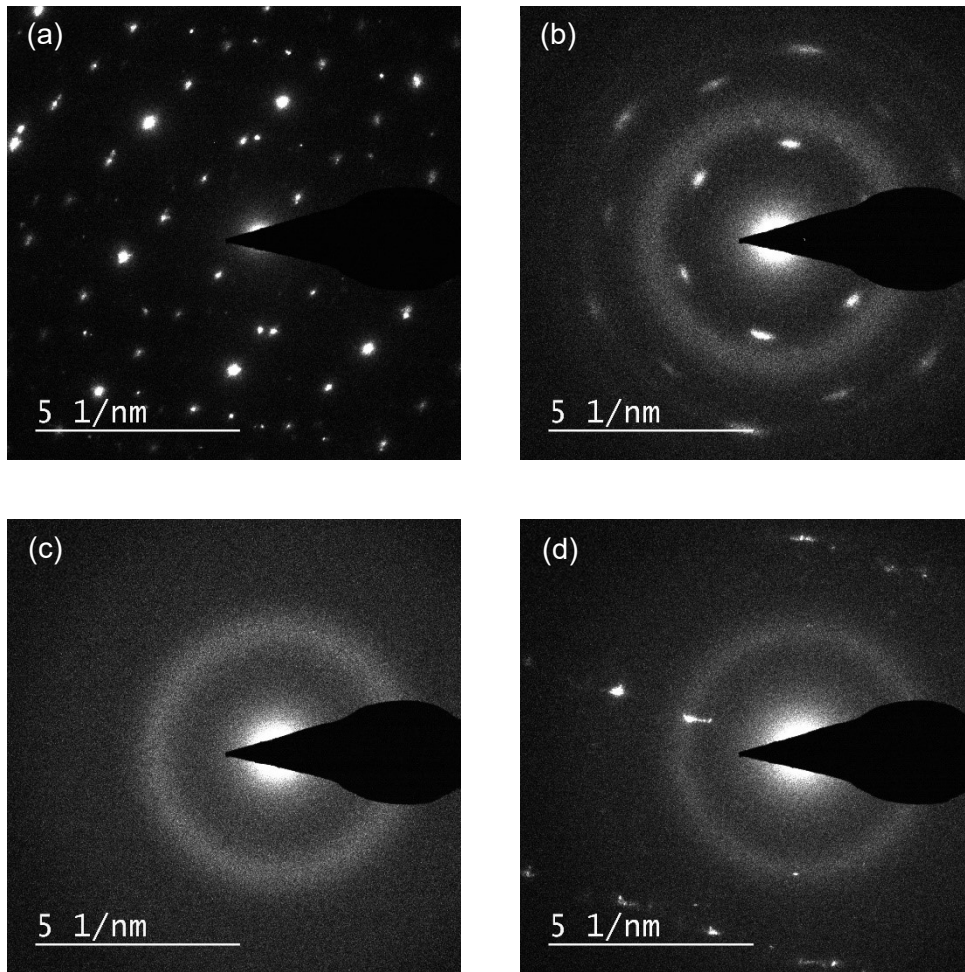


Figure annexe 75 – Clichés de diffraction par SAED pour (a) l'ITO sur verre, (b) la PK WBG, (c) la PK NBG et (d) un grain de PK NBG présentant une cristallinité Figure 132 (d)

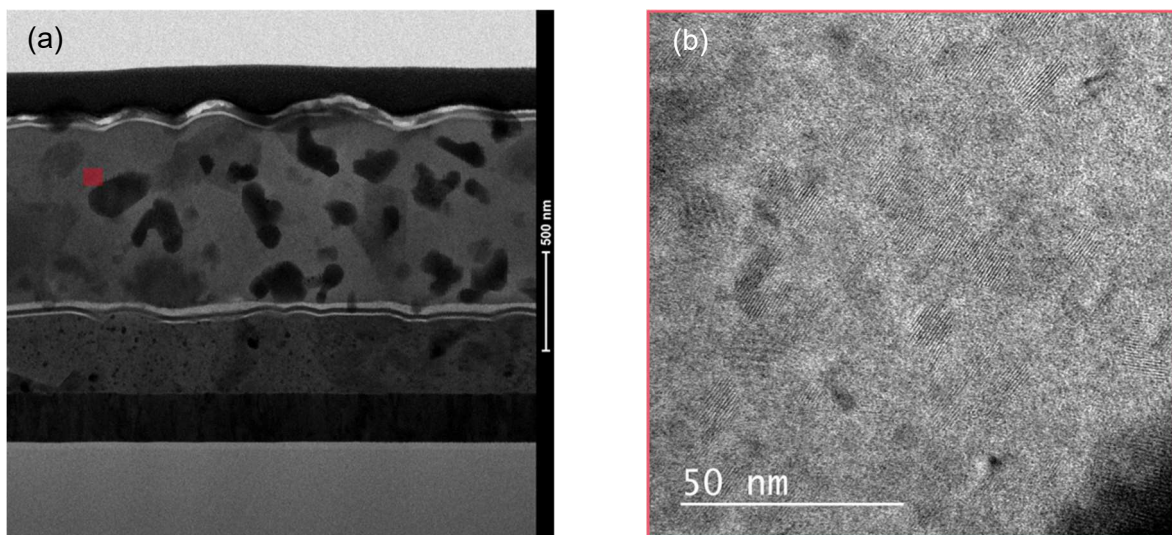


Figure annexe 76 – (a) Image TEM d'une lame de cellule tandem PK/PK préparée par cryo-FIB. (b) zoom sur une zone de la PK NBG correspondant au carré rouge de l'image (a). La PK NBG s'est dégradé suite à une exposition à l'air.

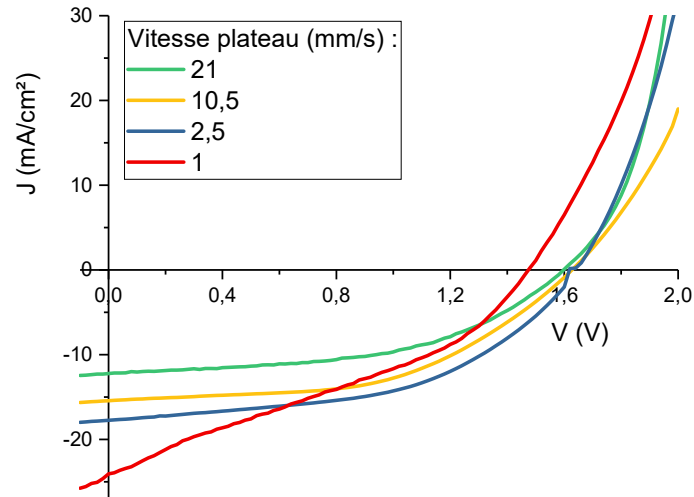


Figure annexe 77 - Courbes JV retours de cellules tandem PK/PK pour lesquels la vitesse du plateau lors de l'ITO_{rec} varie.

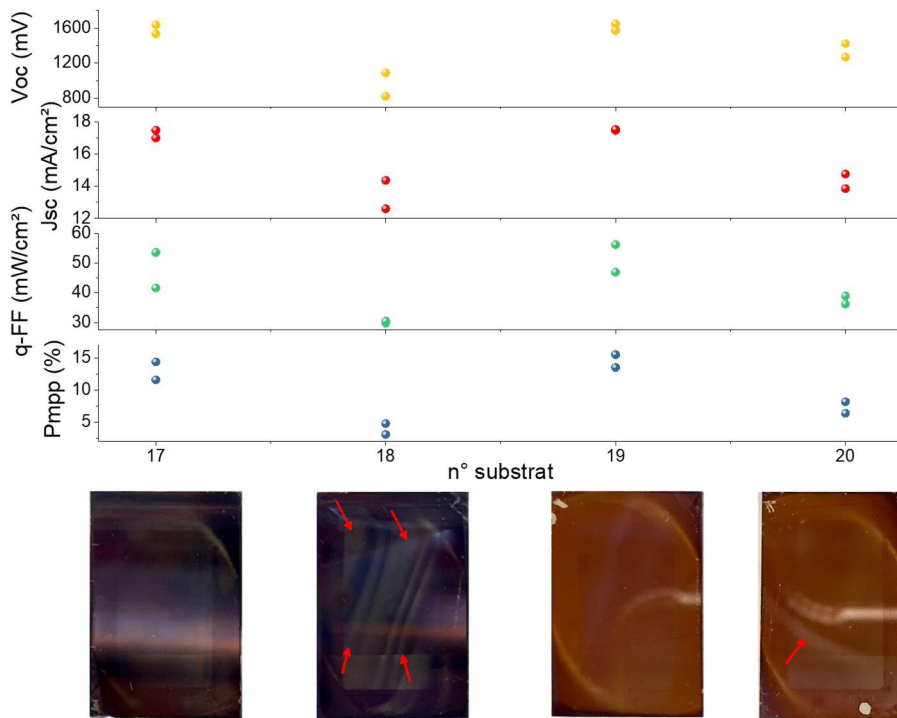


Figure annexe 78 - Paramètres PV de cellules tandem PK/PK et image de l'échantillon associé après l'étape de dépôt du PEDOT:PSS pour quatre substrats avec deux cellules par substrats. Deux des échantillons présentent des formes blanchâtres indiquées par des flèches rouges, signe d'une dégradation de la PK WBG suite à la pénétration de solvant. La flèche grise indique un reflet lié à l'appareil photo et non à l'aspect de l'échantillon. De même, les échantillons 17 et 18 sont plus sombres d'aspects car la luminosité était plus faible lors de la photo.

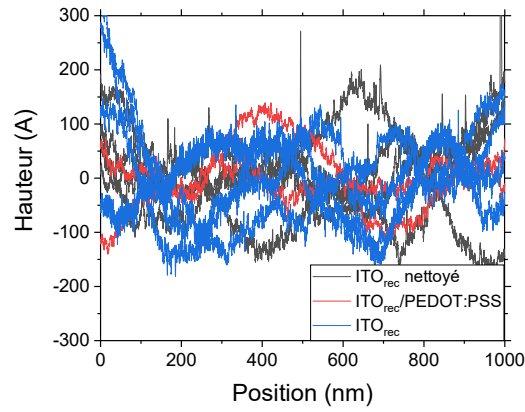


Figure annexe 79 – Mesures de rugosité de surface au profilomètre pour des échantillons V/ITO/ITO_{rec} avec, nettoyé ou sans PEDOT:PSS.

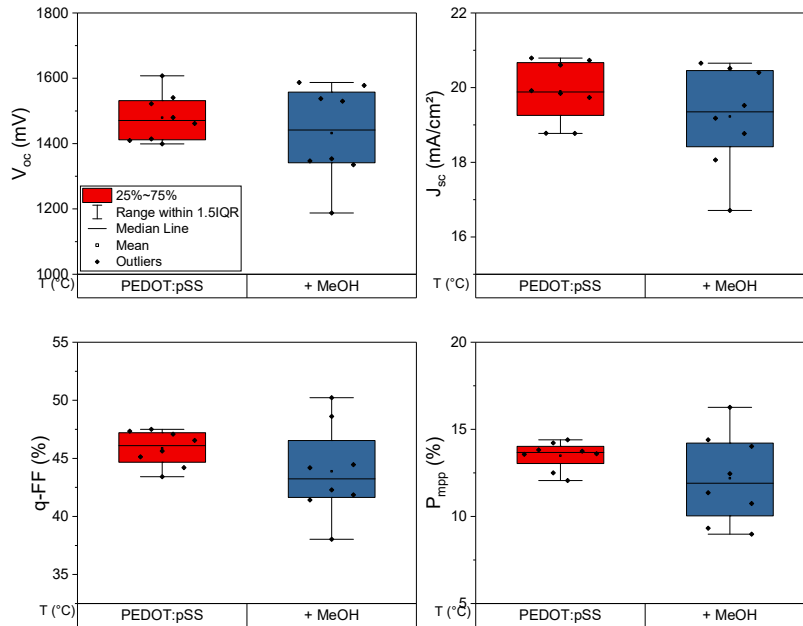


Figure annexe 80 – Performances des cellules tandem PK/PK avec un PEDOT:PSS dilué ou non au méthanol (MeOH) pour réduire l'acidité de la solution. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

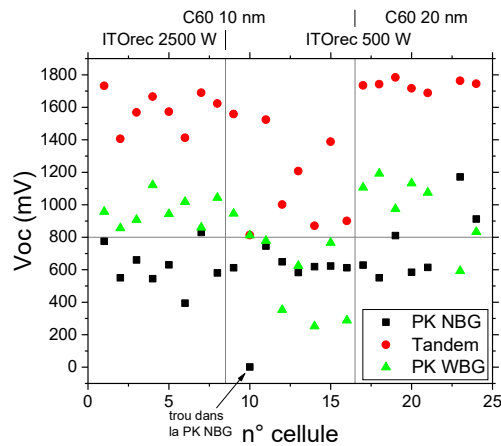


Figure annexe 81 – V_{oc} des cellules tandem sous une lampe solaire (point rouge) ou une LED IR (carré noir) et différence de ces V_{oc} (triangle vert). Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. Certaines valeurs de V_{oc} sous LED IR sont non physiques (> 800 nm) et sont dues à un problème de sensibilité du Keithley lors de la mesure.

Annexe 4.4. Optimisations des cellules solaires tandem

Annexe 4.4.1. Importance du design

Le design utilisé dans la partie IV.4 est le design rectangulaire développé dans la partie Annexe 3.3.2. Cette partie développe les problématiques liées aux masques, à l' ITO_{rec} et à la mesure, rencontrées pour une architecture de cellule tandem.

La différence entre une architecture tandem et une simple jonction en terme d'impact sur la mesure, est la couche d' ITO_{rec} dans l'empilement qui possède une conduction latérale. Si la cellule n'est pas masquée lors de la mesure JV, les charges photogénérées en dehors de la cellule (soit ailleurs que sous l'argent) vont être collectées verticalement vers l' ITO_{rec} , transportées horizontalement vers la cellule et contribuées au courant mesuré. Ainsi, il y a une augmentation du courant et une diminution du R_{sh} comme montré Figure 130 (b). Pour s'affranchir de ces phénomènes il y a trois possibilités :

- La couche recombinaute peut être remplacée pour une couche avec une conduction latérale quasi nulle. Cette option est écartée dans la partie IV.3.1.
- Un masque peut être ajouté lors du dépôt par PVD de l' ITO_{rec} pour ne pas avoir de zone d' ITO_{rec} plus grande que l'électrode d'Ag. C'est la meilleure manière de s'affranchir des problèmes cités précédemment et de ceux détaillés après, mais cela requiert un alignement parfait des masques d'argent et d' ITO_{rec} . Si ce n'est pas le cas des pertes en V_{oc} ou en J_{sc} peuvent arriver. C'est pourquoi sur quelques cellules où il y a un masque lors du dépôt de l' ITO_{rec} , le masque choisi est plus large que l'électrode d'Ag, Figure annexe 82.
- Les cellules peuvent être masquées lors de la mesure pour ne pas photogénérer de charges en dehors de la cellule. Cette dernière option est celle choisie par la suite.

Idéalement, lorsque les cellules sont masquées la zone éclairée est l'intersection de l' ITO sur verre avec l'électrode d'Ag. Néanmoins, l'électrode d'Ag est réalisée par évaporation thermique et leur largeur est dépendante de la position des échantillons lors de l'évaporation, voir Figure annexe 2. Ainsi, à 0,5 mm près, le masque lors de la mesure JV peut être mal

aligné et n'éclairer qu'une partie de la cellule alors qu'il est positionné de la même façon vis-à-vis du substrat. Sur une cellule de 2 mm de large ce phénomène peut être assez important. C'est pourquoi il est préférable de masquer un peu plus petit que la taille de l'électrode d'Ag, Figure annexe 82 (a). Toutefois, le masque peut lui aussi être mal positionné et impacter les valeurs mesurées. S'il y a un mauvais positionnement du masque, une partie de la zone éclairée est en dehors de l'Ag et donc les charges sont collectées moins efficacement ce qui impacte le FF des cellules, Figure annexe 82 (b). Aussi, si l'échantillon n'est pas parfaitement horizontal, dû au caractère collimaté de la lampe du simulateur solaire et à l'épaisseur du masque, la zone éclairée sera réduite et il y a une perte en courant, Figure annexe 82 (c). Ces comportements introduisent une dispersion supplémentaire mais peuvent être limités par une bonne manipulation lors des mesures.

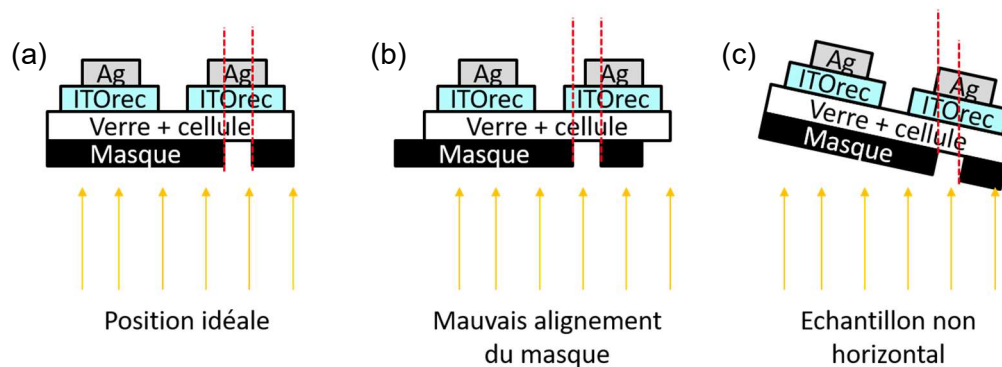


Figure annexe 82 – Schéma de positionnement du masque et de l'échantillon lors des mesures JV dans les cas : position idéale, mauvais alignement du masque et mauvais positionnement de l'échantillon. Le schéma est simplifié et ne montre pas toutes les couches composant la cellule tandem (Figure 129 (a)).

Cependant, l'utilisation d'un masque a un effet non désirable, non contrôlable supplémentaire : les zones masquées avec une couche latéralement conductrice vont augmenter le nombre de recombinaisons non radiatives et donc diminuer la V_{oc} [407]. Une manière de quantifier cette perte en V_{oc} est de mesurer les cellules deux fois avec et sans masque, et de regarder la différence de V_{oc} , Figure annexe 83. Les résultats montrent que le phénomène est important pour le design utilisé car une perte de (114 ± 31) mV en moyenne est observée toutes conditions confondues.

Au final, avec l'utilisation d'un masque lors de la mesure JV, les performances des cellules sont moins bonnes à cause des erreurs de positionnement de masque et d'échantillons ainsi que des recombinaisons non radiatives dans les zones non éclairées. Pour limiter ces phénomènes, il faudrait réajuster la taille du masque de dépôt de l' ITO_{rec} et de celui de la mesure. Dans la thèse, l'utilisation d'un masque lors de la mesure est indiquée dans la légende des figures.

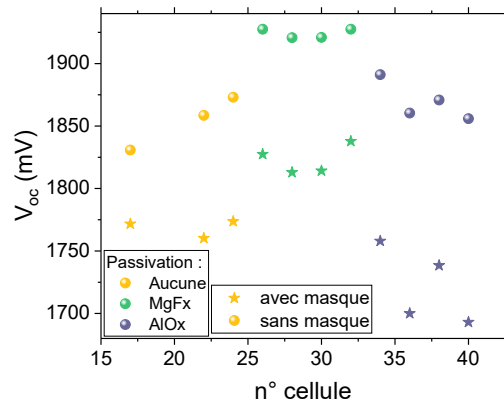


Figure annexe 83 – V_{oc} de cellules tandem en fonction de l'utilisation d'un masque ou non lors de la mesure JV, pour trois conditions de passivation de surface de la PK WBG.

Annexe 4.4.2. Figures supplémentaires

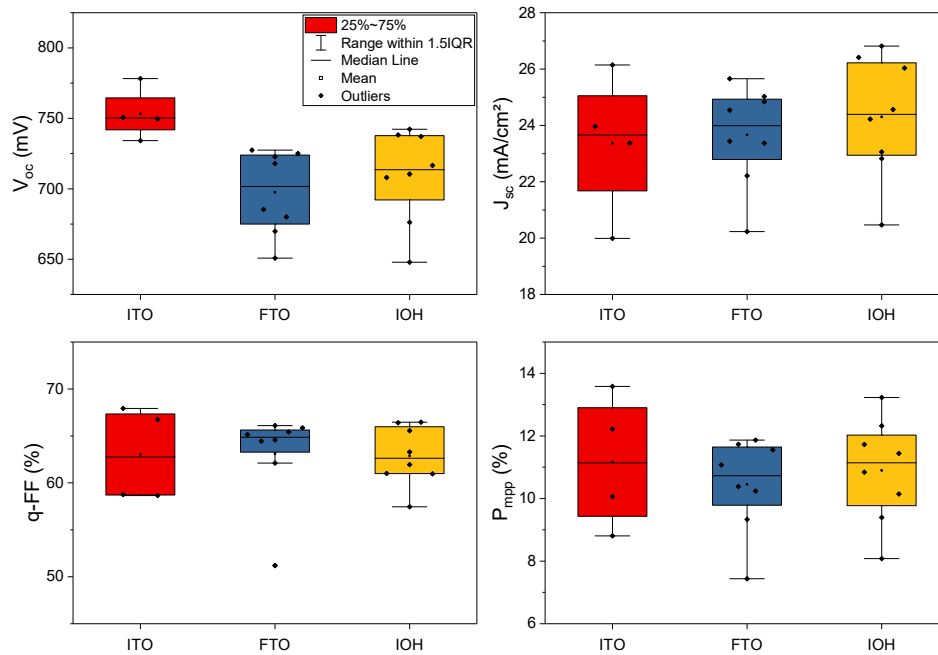


Figure annexe 84 – Paramètres PV de cellules simple jonction avec variation du TCO (ITO, FTO ou IOH). Les paramètres sont extraits des valeurs suivies.

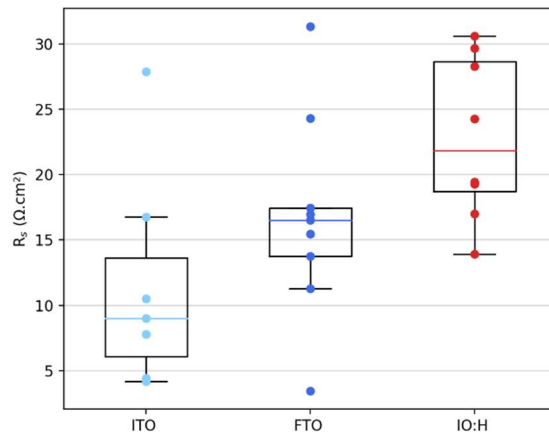


Figure annexe 85 – Résistance série des cellules tandem avec de l'ITO, du FTO ou de l'IOH comme TCO. Les paramètres sont extraits des courbes JV.

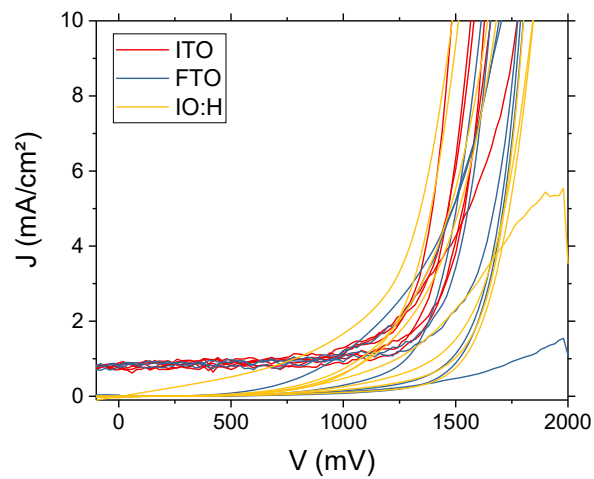


Figure annexe 86 – Courbes JV dans le noir de cellules tandem avec variation du TCO (ITO, FTO ou IOH). Le décalage en ordonné de certaines cellules est dû à un changement de résolution du Keithley.

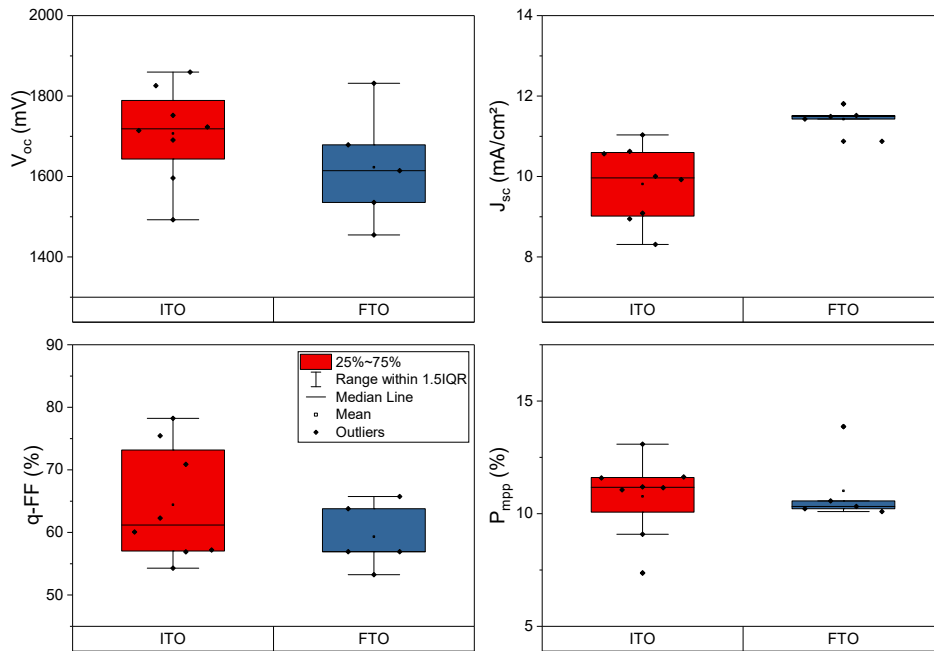


Figure annexe 87 – Paramètres PV de cellules tandem avec ITO ou FTO comme TCO. Les paramètres sont extraits des valeurs suivies. Un masque de 18 mm² a été utilisé lors des mesures.

HTL utilisé	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	q-FF (%)	P _{mpp} (%)
PEDOT:PSS	1612	15,3	54	13,0
2PACz	884	7,4	32	3,2
MPA	1254	12,4	38	6,7
2PACz/MPA	934	7,9	32	2,6

Tableau annexe 10 – Paramètres PV moyens des cellules tandem présentées Figure 148.

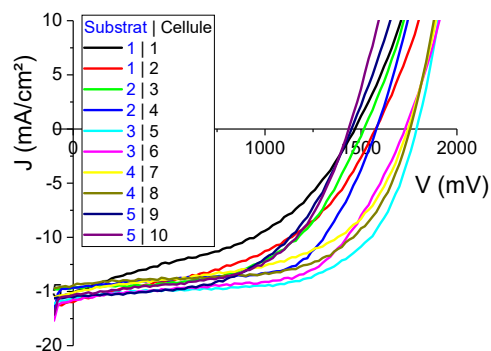


Figure annexe 88 – Courbes JV de cellules tandem avec l'utilisation du PEDOT:PSS comme HTL.

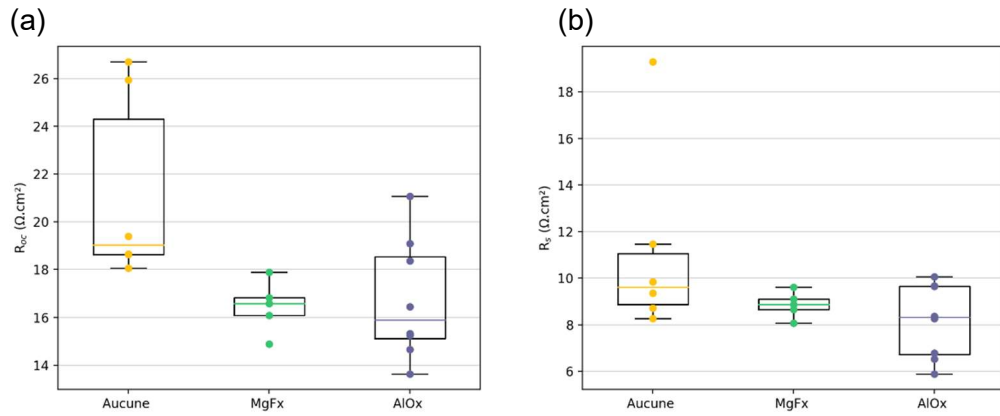


Figure annexe 89 – R_{oc} et R_s des cellules tandem sans ou avec passivation de surface de la PK WBG avec MgF_x ou Al_xO_y . Les paramètres sont extraits des courbes JV.

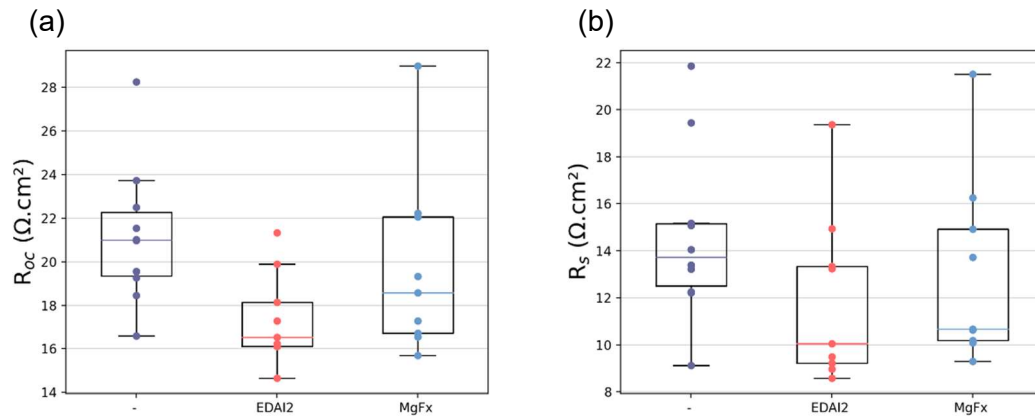


Figure annexe 90 - R_{oc} et R_s des cellules tandem sans ou avec passivation de surface de la PK NBG avec EDA1_2 ou MgF_x . Les paramètres sont extraits des courbes JV.

Matériaux pérovskites et élaboration de cellules solaires tandem toutes pérovskites

Dans le contexte de demande d'énergie solaire haut rendement pour tous types d'applications, les technologies de cellules solaires à base de pérovskite (PK) sont envisagées. Le matériau PK a montré de très bonnes propriétés opto-électroniques et son adaptation en cellule solaire a démontré des performances de 26,1 %, proches de la limite théorique de 33 %. Une solution pour dépasser cette limite est d'utiliser une architecture tandem avec deux absorbeurs PK : l'un absorbe les photons de haute énergie et l'autre les photons de faible énergie. De cette manière, il y a moins de pertes par thermalisation et une plus grande quantité de photons est convertie en électricité.

Les cellules tandem toutes pérovskites (PK/PK) utilisent donc un absorbeur à grande énergie de bande interdite ($> 1,7$ eV) (WBG) et un second à faible énergie de bande interdite ($< 1,2$ eV) (NBG). Les points clés de la technologie reposent en grande partie sur la qualité des sous-cellules et en particulier sur la sous-cellule avec une PK NBG à base de plomb (Pb) et d'étain (Sn). En effet, le Sn^{2+} dans la PK NBG s'oxyde facilement en Sn^{4+} ce qui impacte fortement les performances des cellules solaires.

Aussi, cette thèse développe et optimise un matériau PK NBG via l'utilisation d'additifs et de traitements de surface pour passiver les défauts du volume et aux interfaces de la PK NBG. Ensuite, le matériau est intégré en cellule solaire simple jonction puis en cellule tandem PK/PK avec le développement préliminaire d'une jonction de recombinaison qui relie les deux sous-cellules entre elles. Finalement, des simulations optiques et des tests de passivation d'interface sont effectués pour optimiser le dispositif tandem. La meilleure cellule PK/PK obtenue a montré un rendement de 17,7 %.

Mots-clés : Pérovskite, Cellules solaires, Tandem toutes pérovskites

Perovskite materials and elaboration of all perovskite tandem solar cells

In the current context of high efficiency solar energy for all kinds of applications, perovskite (PK) solar cells are a good candidate. The material has remarkable opto-electronic properties and its integration in solar cells has reached power conversion efficiencies (PCEs) of 26.1%, close to the theoretical limit of 33%. One possibility to overcome this limit is to use a tandem architecture with two PK absorbers: one absorbs high-energy photons and the second one the low-energy photons. In this way, there are less thermal losses and more photons contribute to the power.

All perovskite tandem solar cells (PK/PK) use one wide bandgap absorber (> 1.7 eV) (WBG) and one narrow bandgap absorber (1.2 eV) (NBG). The key challenge for this technology is the quality of the subcells, especially the one with NBG PK, made of lead (Pb) and tin (Sn). Indeed, Sn^{2+} in the NBG PK oxidizes easily to Sn^{4+} , which impacts strongly the cell performances.

Therefore, this thesis develops and optimizes NBG PK materials by using additives and surface treatments to passivate defects in the bulk and at interfaces. Following this, the material is integrated in single junction and tandem solar cells. In order to do this, a recombination junction, which links the two subcells together, is developed. Lastly, optical simulations and passivation tests are performed to optimize the tandem devices. The best PK/PK cell obtained in this thesis showed PCEs of 17.7%.

Keywords: Perovskite, Solar cell, All perovskite tandem

