

N° d'ordre : **3209**

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire Conception et Systèmes (électronique, signaux et informatique)

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux et énergies renouvelables

Présentée et soutenue le 21/06/2019 par :

**Mouad OUAFI**

**Contribution à l'amélioration de la stabilité et de la compacité des couches minces pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et optimisation de la couche ETL de CdS pour des applications photovoltaïques.**

## JURY

Moha CHERKAOUI	PES, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat	Président
Larbi LAANAB	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse
Boujemaâ JABER	PES, Chef division des UATRS CNRST - Rabat	Co-directeur de thèse
Mohammed ABD-LEFDIL	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur / Examineur
Ahmed IHLAL	PES, Faculté des Sciences Agadir, Université Ibn Zohr	Rapporteur / Examineur
Nejma FAZOUAN	PES, Faculté des Sciences Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca	Examinatrice
Lahoucine ATOURKI	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité

Année universitaire : 2018 / 2019

## Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier d'abord les propriétés physiques, la stabilité UV et la compacité des films minces perovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Nous avons ainsi montré expérimentalement qu'il est possible d'améliorer nettement la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  par l'incorporation des atomes de bromure dans la matrice pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Les propriétés structurales morphologiques et optiques ont clairement montré qu'il est possible de rendre cette pérovskite plus stable vis-à-vis de l'irradiation UV à une fraction de bromure de 20% dans la matrice. Nous avons ensuite étudié l'intérêt de l'association d'un flux d'air chaud lors de la croissance du film  $\text{MAPbI}_3$  par le procédé du spin-coating. Les résultats obtenus dans ce cadre montrent que 100 °C est une température optimale de flux d'air chaud qui permet de produire des films pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  de très bonne qualité. Dans un second volet, nous avons développé un processus de dépôt à basse température de films minces de CdS sur des substrats flexibles avec une épaisseur contrôlable. Ce processus consiste à effectuer le dépôt CBD en différents nombres de runs et temps de chaque run sans aucun traitement post-recuit.

**Mots-clés:** Perovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , CdS, couches minces, CBD, Sol-gel, Stabilité UV, compacité, basse température, substrats flexibles, DRX, MEB, UV-Vis et PL.

## Abstract

The main objective of this work is to study firstly the physical properties, the UV stability and the compactness of the  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  perovskite thin films. We have shown experimentally that it is possible to improve significantly the UV stability of  $\text{MAPbI}_3$  perovskite by the incorporation of bromide atoms in the perovskite matrix  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . The structural, morphological and optical properties have clearly shown that it is possible to make this perovskite more stable against the UV irradiation at the optimal bromide fraction of 20% in the matrix. Then, we studied the interest of the association of a hot air flow during the growth of the  $\text{MAPbI}_3$  film by the spin-coating process. The obtained results in this context show that 100 °C is an optimal temperature of the hot air flow which allows producing  $\text{MAPbI}_3$  perovskite films of a very good quality. In a second part, we have developed a process of low temperature deposition of CdS thin films on flexible substrates with a controllable thickness. This process consists in performing the CBD deposition at different number of runs and time of each run.

**Key Words:**  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  Perovskite, CdS, Thin Films, CBD, Sol-gel, UV Stability, Compactness, Low Temperature, Flexible Substrates, DRX, SEM, UV-Vis and PL.

Année universitaire : 2018 / 2019

# *Remerciement*

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Conception et Systèmes (électronique, signaux et informatique) de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed-V de Rabat et la division d'Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique relevant du Centre National de Recherche Scientifique et Technique (UATRS-CNRST), Rabat, Maroc, sous la direction des Professeurs **Larbi LAANAB** et **Boujemaâ JABER**.

Tout d'abord, je voudrais adresser mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **Larbi LAANAB**, Professeur à la faculté des sciences de l'université Mohammed V de Rabat, non seulement pour avoir dirigé cette thèse, mais surtout pour ses précieux conseils, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ainsi que la confiance dont il m'a honoré tout au long de ces années de travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur **Boujemaâ JABER** Co-directeur de ma thèse, chef de la division des UATRS au sein de CNRST-Rabat, de m'avoir accueilli à la plateforme de caractérisation de matériaux, d'avoir cru en moi, et de m'avoir aidé afin de bien mener ce travail en me donnant tous les moyens pour le réaliser. Merci pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Merci aussi pour ses conseils et son soutien pendant la période de doute que j'ai traversée.

Je tiens par ailleurs à remercier Monsieur **Moha CHERKAOUI**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Mohammed ABD-LEFDIL**, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, pour l'intérêt qu'il a porté pour ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteur.

J'aimerais ensuite remercier Monsieur **Ahmed IHLAL**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences d'Agadir de l'Université Ibn Zohr, en qualité de rapporteur, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mme **Nejma FAZOUAN**, Professeure à la Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia de l'Université Hassan II de Casablanca, qui a bien voulu examiner ce travail et participer au jury.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **Lahoucine ATOURKI** Professeur Assistant à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son importante contribution à travers ses conseils, son soutien et ses encouragements; qu'il trouve ici ma profonde gratitude. C'est aussi un grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être mon invité à ma soutenance

Je désire en outre remercier Monsieur **Mohamed KHALFAOUI** le directeur du Centre national de la recherche scientifique et technique (CNRST) et tous les personnels que j'ai rencontrés à la Division des UATRS, pour l'utilisation de leurs équipements et leurs assistances techniques, qui ont fait de ces quatre années une très belle expérience. Merci en particulier à : **Rabie FATHALLAH, Hanae OUADDARI, Lahcen OUCHARI, Badiia ELKHALFI et Mohamed EL-BOUJI** avec qui j'ai partagé de très bon moments que ce soit pendant des séances de caractérisations (DRX, MEB, TEM, UV-Vis ...) ou autour d'un café.

Un très grand merci à : **Najoua Zayyoun, Rabab BEKKARI et Ismail BENABDELLAH**, doctorants/docteurs en physique à la faculté des sciences de l'université Mohammed V de Rabat. Je les remercie pour la collaboration fructueuse et enrichissante que nous avons pu avoir et qui a donné plusieurs publications.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement à ma famille, en particulier mes parents qui m'ont soutenu dans l'ombre tant matériellement que moralement, sans eux ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Je finis par un remerciement très spécial à ma sœur **Zainab OUAFI**, pour son soutien indéfectible et les encouragements qu'elle a su m'apporter tout au long de mes études doctorales.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

*Merci encore à tous.*

***Mouad OUAFI***

# Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier d'abord les propriétés physiques, la stabilité UV et la compacité des films minces perovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Nous avons ainsi montré expérimentalement qu'il est possible d'améliorer nettement la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  par l'incorporation des atomes de bromure dans la matrice pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Les propriétés structurales morphologiques et optiques ont clairement montré qu'il est possible de rendre cette pérovskite plus stable vis-à-vis de l'irradiation UV à une fraction de bromure de 20% dans la matrice. Nous avons ensuite étudié l'intérêt de l'association d'un flux d'air chaud lors de la croissance du film  $\text{MAPbI}_3$  par le procédé du spin-coating. Les résultats obtenus dans ce cadre montrent que 100 °C est une température optimale de flux d'air chaud qui permet de produire des films pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  de très bonne qualité. Dans un second volet, nous avons développé un processus de dépôt à basse température de films minces de CdS sur des substrats flexibles avec une épaisseur contrôlable. Ce processus consiste à effectuer le dépôt CBD en différents nombres de runs et temps de chaque run sans aucun traitement post-recuit.

**Mots-clés:** Perovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , CdS, couches minces, CBD, Sol-gel, Stabilité UV, compacité, basse température, substrats flexibles, DRX, MEB, UV-Vis et PL.

# *Abstract*

The main objective of this work is to study firstly the physical properties, the UV stability and the compactness of the  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  perovskite thin films. We have shown experimentally that it is possible to improve significantly the UV stability of  $\text{MAPbI}_3$  perovskite by the incorporation of bromide atoms in the perovskite matrix  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . The structural, morphological and optical properties have clearly shown that it is possible to make this perovskite more stable against the UV irradiation at the optimal bromide fraction of 20% in the matrix. Then, we studied the interest of the association of a hot air flow during the growth of the  $\text{MAPbI}_3$  film by the spin-coating process. The obtained results in this context show that 100 °C is an optimal temperature of the hot air flow which allows producing  $\text{MAPbI}_3$  perovskite films of a very good quality. In a second part, we have developed a process of low temperature deposition of CdS thin films on flexible substrates with a controllable thickness. This process consists in performing the CBD deposition at different number of runs and time of each run

**Key Words:**  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  Perovskite, CdS, Thin Films, CBD, Sol-gel, UV Stability, Compactness, Low Temperature, Flexible Substrates, DRX, SEM, UV-Vis and PL.

# Table des matières

Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Généralités et état de l'art sur l'énergie solaire photovoltaïque à pérovskite hybride</b>	
I.1 Introduction .....	6
I.2 L'énergie solaire photovoltaïque .....	6
I.2.1 L'énergie solaire.....	6
I.2.2 L'énergie photovoltaïque.....	8
I.2.2.1 Définition .....	8
I.2.2.2 Historique de l'effet photovoltaïque .....	8
I.3 Les pérovskites hybrides .....	10
I.3.1 Définition.....	10
I.3.2 Propriétés structurales .....	10
I.3.2.1 Structure cristalline .....	10
I.3.2.2 Symétrie et composition chimique.....	11
I.3.2.3 Flexibilité chimique .....	13
I.3.3 Propriétés optiques .....	16
I.3.4 Propriétés électroniques.....	18
I.3.4.1 Longueur de diffusion des porteurs de charge .....	18
I.3.4.2 Mobilité des porteurs .....	20
I.3.5 Cellules solaires à pérovskites hybrides aux halogénures hybrides .....	22
I.3.5.1 Evolution du rendement de la cellule solaire à pérovskite hybride.....	22
I.3.5.2 Architectures de la cellule solaire à pérovskite.....	24
I.3.5.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite hybride .....	29
I.3.6 Stabilité des pérovskites hybrides aux halogénures .....	31
I.3.6.1 Stabilité sous l'effet de l'humidité .....	32
I.3.6.2 Stabilité sous l'effet d'irradiation UV.....	33
I.4 Le film mince CdS comme un transporteur d'électron pour la pérovskite hybride dans une cellule solaire.....	37
I.4.1 Propriétés structurales .....	38
I.4.2 Propriétés optiques .....	39
I.4.3 Propriétés électriques.....	40

I.4.4	Application du film mince CdS dans une cellule solaire à pérovskite hybride .....	41
I.5	Conclusion.....	42

## **Chapitre II : Procédures de synthèses et techniques de caractérisations**

II.1	Introduction .....	45
II.2	Procédures de synthèses .....	46
II.2.1	Synthèse des couches minces des pérovskites hybrides $\text{MAPbX}_3$ (X=Br, I) .....	46
II.2.1.1	Préparation des substrats .....	46
II.2.1.2	Méthode de préparation directe.....	46
II.2.1.3	Méthode de préparation indirecte.....	49
II.2.2	Synthèse des couches minces de CdS .....	52
II.2.2.1	Préparation des substrats .....	52
II.2.2.2	Conditions expérimentales (dispositif expérimental).....	52
II.3	Procédures d'irradiation UV, soufflage thermique et recuit thermique exécutés sur les films synthétisés .....	55
II.3.1	Irradiation UV exécutée sur les films minces pérovskites $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ .....	55
II.3.2	Soufflage thermique exécuté durant la croissance des pérovskites $\text{MAPbI}_3$ .....	56
II.3.3	Recuit thermique des films minces de CdS .....	56
II.4	Techniques de caractérisations .....	57
II.4.1	Diffraction des rayons X .....	57
II.4.2	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	59
II.4.3	Microscope à force atomique .....	62
II.4.4	Spectrophotométrie UV-Vis.....	63
II.4.5	Photoluminescence .....	64
II.5	Conclusion.....	66

## **Chapitre III : Résultats expérimentaux**

### **Partie A: Pérovskites aux halogénures hybrides**

III.A.1.	Introduction .....	69
III.A.2.	Caractérisations structurales, morphologiques et optiques des pérovskites hybrides $\text{MAPbX}_3$ (X=I, Br) synthétisées .....	70
III.A.2.1	Caractérisation structurale .....	70
i)	Pérovskite $\text{MAPbI}_3$ en poudre et couche mince .....	70
ii)	Pérovskite $\text{MAPbBr}_3$ en poudre et couche mince.....	71
III.A.2.1	Caractérisation morphologique et analyse EDS .....	72



i)	Poudre / couche mince de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> .....	72
ii)	Poudre / couche mince de la pérovskite MAPbBr <sub>3</sub> .....	74
III.A.2.1	Caractérisation optique des pérovskites synthétisées .....	76
III.A.3.	Amélioration de la stabilité UV des films minces pérovskites MAPbI <sub>3</sub> par l'incorporation de bromure. ....	77
III.A.3.1	Analyse structurale .....	77
III.A.3.2	Etude morphologique de la surface .....	80
III.A.3.3	Caractérisation optique .....	82
III.A.4.	Dépôt sol-gel sous flux d'air chaud: vers une meilleure qualité des films pérovskites MAPbI <sub>3</sub> .....	86
III.A.4.1	Analyse structurale .....	86
III.A.4.2	Etude morphologique de surface .....	88
III.A.4.3	Analyse dispersive en énergie (EDS) .....	90
III.A.4.4	Caractérisation optique .....	92
III.A.5.	Conclusion .....	94

### **Partie B: La couche ETL de sulfure de cadmium**

III.B.1	Introduction .....	97
III.B.2	Dépôt in situ des films minces CdS à basse température et sans limitation d'épaisseur: propriétés structurales et optiques .....	97
III.B.2.1	Analyse structurale .....	97
III.B.2.2	Étude morphologique .....	102
III.B.2.3	Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) .....	104
III.B.2.4	Caractérisations optiques .....	105
III.B.3	Croissance CBD de CdS à basse température sur des substrats souples: caractérisations structurales et optiques .....	111
III.B.3.1	Effet de la température du bain .....	111
III.B.3.1.1	Analyse structurale .....	111
III.B.3.1.2	Etude morphologique de surface .....	112
III.B.3.1.3	Caractérisation optique .....	113
III.B.3.2	Dépôt de CdS sur des substrats souples .....	115
III.B.3.2.1	Analyse structurale .....	115
III.B.3.2.2	Analyse morphologique et EDS .....	116
III.B.3.2.3	Caractérisation optique .....	118
III.B.4	Conclusion .....	119
	Références bibliographiques .....	125
	Conclusion générale .....	120
	Perspectives .....	145
	Références bibliographiques .....	146

# *Liste des symboles*

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>
$E_g$	Énergie du gap
$E$	Energie
$h$	Constante de Planck
$c$	La vitesse de la lumière
$\lambda$	Longueur d'onde
$\theta$	Angle
$I_{cc}$	Courant de court-circuit de la cellule solaire
$V_{co}$	Tension de circuit ouvert aux bornes de la cellule solaires
$k$	Constante de Boltzmann
$T$	Température
$q$	Charge électrique
$R_s$	La résistance en série
$FF$	Facteur de forme
$\eta$	Rendement
$E_l$	Eclairement
$R$	Rayon ionique
$\tau$	Durée de vie de porteurs de charge
$L_D$	Longueur de diffusion de porteurs de charge
$\lambda_s$	Libre parcours moyen
$m^*$	Masse effective des porteurs de charge
$\mu$	Mobilité des porteurs
$a, b \text{ et } c$	Paramètres de maille
$\alpha$	le coefficient d'absorption
$s$	Indice de réfraction du substrat en verre
$n$	Indice de réfraction
$f$	Facteur de tolérance
$\mu$	Facteur octaédrique

# *Liste des abréviations*

Abréviation	Désignation
<b>CNRST</b>	Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique
<b>NASA</b>	National Aeronautics and Space Administration
<b>GISS</b>	Goddard Institute for Space Studies
<b>NREL</b>	National Renewable Energy Laboratory
<b>AM</b>	Air Mass
<b>CdS</b>	Sulfure de cadmium
<b>STC</b>	Standard Test Conditions
<b>mp</b>	Mésoporeux
<b>ETL</b>	Electron Transporter Layer
<b>ETL</b>	Hole Transporter Layer
<b>TCO</b>	Transparent Conducting Oxide
<b>MA</b>	Methylammonium
<b>FA</b>	Formamidinium
<b>EA</b>	Ethylammonium
<b>CBD</b>	Chemical Bath Deposition
<b>HR</b>	Humidité relative
<b>PE-LD</b>	Polyethylene Low Density
<b>DRX</b>	Diffraction de Rayon X
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>UV-Vis</b>	Spectroscopie Ultraviolet-Visible
<b>AFM</b>	Microscpe à force atomique
<b>DMF</b>	N,N-Diméthylformamide
<b>EDS</b>	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
<b>SILAR</b>	Successive Ionic Layer Adsorption And reaction
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>cfm</b>	Cubic foot per minute
<b>wt</b>	weight percent
<b>P3HT</b>	Poly(3-hexylthiophene)

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I. 1:</b> Le rayonnement global et ses composantes à différents niveaux de couvertures nuageuses (éclairage). .....	7
<b>Figure I. 2:</b> Représentation de l'irradiation du rayonnement solaire [21]. .....	7
<b>Figure I. 3:</b> Évolution des records de rendements de différente filière de cellules photovoltaïques (Source : Laboratoire National des énergies renouvelables [11]). .....	9
<b>Figure I. 4:</b> a) La structure cubique générale d'une pérovskite. (b) La coordination octaédrique autour d'un cation B. (c) La coordination cuboctaédrique autour d'un cation A. ....	10
<b>Figure I. 5 :</b> Les deux facteurs de tolérance et octaédrique de certaines pérovskites. ....	12
<b>Figure I. 7:</b> Coefficient d'absorption des pérovskite $\text{MAPbI}_3$ et $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ par rapport aux autres couches absorbantes [7]. .....	16
<b>Figure I. 8:</b> a) Spectres d'absorbance pour différentes pérovskites : $\text{MAPbI}_3$ , $\text{MAPbBr}_3$ et $\text{MAPbCl}_3$ . b) Spectres d'absorbance pour la pérovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{x-1}\text{Br}_x)_3$ avec différentes fractions du bromure. ....	17
<b>Figure I. 9:</b> Valeurs du gap optique de certaines pérovskites $\text{ABX}_3$ .....	18
<b>Figure I. 10:</b> Mobilités de porteurs de charge de la pérovskite mixte $\text{FAPb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ en fonction de la fraction de bromure [89]. .....	21
<b>Figure I. 12:</b> a) Cellule solaire à pigment photosensible (cellules Grätzel) et b) : Cellule solaire pérovskite indiquant les remplacements du colorants organiques par la couche pérovskite $\text{MAPbI}_3$ et l'électrolyte liquide par la couche SPIRO-OMeTAD .....	23
<b>Figure I. 13:</b> a) : Schéma d'une cellule solaire méso-superstructurée. b) : Schéma présentatif du transfert de charge dans une cellule solaire au $\text{TiO}_2$ sensibilisée à la pérovskite (à gauche) et une cellule solaire pérovskite à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ [101]. .....	23
<b>Figure I. 14:</b> Evolution du rendement de la cellule solaire à pérovskite hybrides depuis 2009 jusqu'à 2018 .....	24
<b>Figure I. 15:</b> a) Schéma d'une cellule solaire pérovskite à structure mésoporeuse b) Génération et extraction des porteurs de charge dans l'architecture mésoporeuse; l'électron photo-généré est injecté dans le $\text{TiO}_2$ mésoporeux et le trou dans le HTL. ....	25
<b>Figure I. 16 :</b> Schéma d'une cellule solaire pérovskite à structure planaire : a) structure régulière (n-i-p) et b) structure inversée (p-i-n). .....	26
<b>Figure I. 17 :</b> Diagramme de niveau d'énergie de la cellule solaire à pérovskite montrant le processus d'extraction et le transport des porteurs de charge. ....	30
<b>Figure I. 18:</b> Schéma présentatif de la dégradation de la pérovskite $\text{MAPbX}_3$ . ....	31
<b>Figure I. 19:</b> a) Pérovskite $\text{MAPbI}_3$ non dégradée, b) pérovskite $\text{MAPbI}_3$ dégradée en $\text{PbI}_2$ . ....	32
<b>Figure I. 20:</b> Schéma de la dégradation de la pérovskite $\text{MAPbI}_3$ sous l'effet photocatalytique de $\text{TiO}_2$ lors d'une exposition à la lumière UV .....	34
<b>Figure I. 21:</b> a) Schéma de l'insertion d'une couche bloquante de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ à l'interface $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ . b) Variation du rendement de la cellule solaire à pérovskite $\text{MAPbI}_3$ avec et sans l'utilisation de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ pendant l'exposition UV [143]. .....	35
<b>Figure I. 22:</b> Images des pérovskites $\text{FAPbI}_3$ et $\text{MAPbI}_3$ en fonction de la température .....	36
<b>Figure I. 23:</b> a) Images des pérovskites $\text{FA}_{0,83}\text{Cs}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$ et $\text{MAPb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$ après différentes périodes de recuit à $130^\circ$ . b) : Spectres d'absorbances de la pérovskite $\text{FA}_{0,83}\text{Cs}_{0,17}\text{Pb}(\text{I}_{0,6}\text{Br}_{0,4})_3$ après différentes périodes de recuit à $130^\circ\text{C}$ . .....	37
<b>Figure I. 24:</b> Structures cristallines du sulfure de cadmium : a) hexagonale, b) cubique. ....	38
<b>Figure I. 25:</b> Spectres de transmittances des films minces CdS avec différentes fraction du Zn : a) 0, b) 0,4, c) 1,1, d) 2,1 et e) 3,4% en atome. ....	40
<b>Figure I. 26:</b> Configuration de la cellule solaire hybride à architecture planaire (ITO / NRs CdS / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / HTM / $\text{MoO}_3$ / Ag) .....	41

<b>Figure I. 27:</b> a) Schéma de la cellule solaire ITO / CuInS <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / MAPbI <sub>3</sub> :CdS / PC <sub>60</sub> BM / Ag. b) Diagramme de niveau d'énergie de la cellule solaire .....	42
---	----

## Chapitre II

<b>Figure II. 1:</b> Techniques et procédés générales de dépôt de couches minces. ....	45
<b>Figure II. 2:</b> Préparation de la poudre pérovskite MAPbX <sub>3</sub> (X = Br, I) : 1) mélange de HX et CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> sous 0 °C, 2) cristallisation des poudres pérovskites : MAPbI <sub>3</sub> (noire) et MAPbBr <sub>3</sub> (orange), 3) filtration et nettoyage des poudres par la centrifugeuse, 4) récupération des poudres pérovskites MAPbX <sub>3</sub> (X = Br, I).....	47
<b>Figure II. 4:</b> Dépôt et la mise en forme : a) l'appareil spin-coating, b) films minces des pérovskites MAPb(I <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> , c) schéma du dépôt des films pérovskite par spin-coating en une seule étape: 1) étalement de 40 µL de sol de la pérovskite, 2) l'exécution d'enduction centrifuge à 3 000 tr / min, 3) l'ajout d'une gouttelette de toluène, 4) formation d'une phase intermédiaire du film mince de la pérovskite 5) formation et cristallisation complète de la pérovskite après un recuit thermique. ....	49
<b>Figure II. 6:</b> Boîte à gants avec 2ppm d'O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O, (contrôle de l'atmosphère : argon ou azote), pour la synthèse des pérovskites instable à l'air ambiant. ....	52
<b>Figure II. 7:</b> Montage de la technique CBD.....	53
<b>Figure II. 8:</b> a) Schéma de dépôt des films CdS par la technique CBD: 1) préparation des solutions A et B, 2) l'émersion des substrats dans la solution C sous une T ( °C) = 65 °C, c) formation du film mince CdS après l'addition de l'ammoniaque. b) exemple de film mince CdS. ....	54
<b>Figure II. 9:</b> Irradiation UV : a) appareil d'irradiation UV « UV CAMAG 4 », b) exposition des pérovskites MAPb(I <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> sous irradiation UV.....	55
<b>Figure II. 11: Four pour le recuit des films minces de CdS.....</b>	<b>57</b>
<b>Figure II. 12:</b> Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	57
<b>Figure II. 13:</b> Représentation schématique de plans atomiques en position de diffraction. ....	58
<b>Figure II. 14:</b> Diffractomètre à rayons X en configuration $\theta$ - $\theta$ (Panalytical Expert Pro) utilisé dans nos travaux.	
<b>Figure II. 15:</b> Microscope électronique à balayage QUATTRO S FEI.....	60
<b>Figure II. 17:</b> Schéma de la poire d'analyse qui représente la pénétration d'un faisceau d'électrons de haute énergie dans un échantillon et définition des volumes de génération des différents types de signaux d'émissions électroniques. ....	62
<b>Figure II. 18:</b> Illustration schématique d'un microscope à force atomique connecté à un ordinateur. ....	63
<b>Figure II. 20:</b> Schéma descriptif du processus de recombinaison: (a) radiative, (b) non radiative causé par des défauts .....	65

## Chapitre III

<b>Figure III. 1:</b> Diagramme DRX de la pérovskite e MAPbI <sub>3</sub> (poudre et couche mine) et l'indexation de chaque pic de Bragg. ....	71
<b>Figure III. 2:</b> Diagramme de diffraction de rayon X de la poudre pérovskite MAPbBr <sub>3</sub> . ....	72
<b>Figure III. 3:</b> Micrographes MEB des échantillons des pérovskites MAPbI <sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre, b) film mince. ....	73
<b>Figure III. 4:</b> Les cartographies élémentaires (Pb et I) des échantillons pérovskites MAPbI <sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre et b) film mince. ....	74
<b>Figure III. 5:</b> Micrographes MEB des échantillons des pérovskites MAPbBr <sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre, b) film mince.....	75
<b>Figure III. 6:</b> Les cartographies élémentaires (Pb et Br) des échantillons pérovskites MAPbBr <sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre et b) film mince.....	76
<b>Figure III. 7:</b> Absorption optique des pérovskites MAPbI <sub>3</sub> et MAPbBr <sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre, b) film mince. ....	77

<b>Figure III. 8:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des pérovskites MAPbI <sub>3</sub> (a) et MAPbBr <sub>3</sub> (b) avant (fraîches) et après leurs expositions à l'irradiation UV à différents période d'irradiation: 3, 6 et 12 heures.....	78
<b>Figure III. 9:</b> Diffractogramme de rayons X des films MAPb (I <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> déposés avec différentes fractions de bromure (0, 5, 10, 15, 20 et 40%), grossis dans la région de: (2θ = 12,0 ° - 15,5 °), avant (2a) et après (2b) l'exposition aux UV pendant 12 heures. ....	80
<b>Figure III. 10:</b> Micrographies MEB des films pérovskites MAPb (I <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> préparés avec différentes fractions (0, 10, 20 et 40%) avant (a, c, e et g) et après (b, d, f et h) 12 heures d'exposition à l'irradiation UV.....	82
<b>Figure III. 11:</b> Spectres d'absorption UV-Vis des pérovskites MAPbI <sub>3</sub> (a) et MAPbBr <sub>3</sub> (b) avant et après leurs expositions à l'irradiation UV pendant 6 et 12 heures. ....	84
<b>Figure III. 12:</b> UV-vis absorption spectra of MAPb(I <sub>1-x</sub> Br <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> films with different bromide fractions (0, 5, 10, 15, 20 and 40%) before and after 12 hours of exposure under the UV irradiation.....	85
<b>Figure III. 13:</b> Les diffractogrammes DRX des films de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> non soufflée et soufflée par un flux d'air chaud à différentes températures (50 °C à 300 °C). ....	86
<b>Figure III. 14:</b> Taille moyenne des cristallites de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> non soufflée et soufflée à différentes températures allant de 50 °C jusqu'à 300 °C. ....	87
<b>Figure III. 15:</b> Images MEB des films de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> soumis au dépôt d'un flux d'air chaud: a) non soufflé, b) 50 °C, c) 70 °C, d) 100 °C, e) 150 °C et f) 300 °C. ....	89
<b>Figure III. 16:</b> a) La couverture de surface estimée par le logiciel ImageJ en fonction de la température du flux d'air. b) Image AFM du film MAPbI <sub>3</sub> , chauffée par le flux d'air à 100 °C, avec une couverture de surface de 97% .....	90
<b>Figure III. 17:</b> Les spectres EDS des films pérovskites: a) non chauffés, b) 100 °C et c) 300 °C.....	91
Tableau V. 1: Les analyses de la composition chimique des films pérovskites: a) non soufflé, b) 100 °C et c) 300 °C. ....	91
<b>Figure III. 18:</b> Les images MEB et les cartographies élémentaires (Pb et I) des films MAPbI <sub>3</sub> : a) non soufflé, b) 100 °C, c) 300 °C.....	91
<b>Figure III. 19:</b> Spectres d'absorption UV-Vis des films de la pérovskite MAPbI <sub>3</sub> non soufflés et soufflés à différentes températures de 50 °C jusqu'à 300 °C. ....	92
<b>Figure III. 20:</b> Diffractogrammes de rayons X des films minces CdS préparés à différents cycles et temps de dépôt.....	98
<b>Figure III. 21:</b> Schéma présentatif d'un film mince préparé en plusieurs cycles (1-5 cycles) pendant un temps de dépôt (1-15 min).....	98
<b>Figure III. 22:</b> a) Variation du rapport cristallin en fonction du nombre de cycles et le temps de dépôt. Représentation schématique des états de croissance: b) l'état de la solution colloïdale, c) l'état de la précipitation colloïdale.....	100
<b>Figure III. 23:</b> Analyse par diffraction des rayons X de couches minces de CdS : (a) diffractogrammes DRX des films mince CdS recuit à différentes températures, (b) variation de l'intensité maximale du pic (111) en fonction de la température de recuit, (c) variation de la taille de cristallites avec la température de recuit. ....	102
<b>Figure III. 24:</b> Micrographies MEB de couches minces CdS: (a) brute et (b) recuite à 400 °C. ....	103
Figure III. 25: Micrographies MEB : vue de surface et de la tranche des films minces CdS: (a) 1 cycle (b) 3 cycles et (c) 5 cycles. ....	104
<b>Figure III. 26:</b> Analyse EDS réalisée sur les deux zones da la surface du film mince CdS : la structure CdS (spectre «a») et la particule agglomérée (spectre b). ....	105
<b>Figure III. 27:</b> Spectres de transmittance des films minces CdS : brut et recuits à différentes température.....	107
<b>Figure III. 28:</b> Variation de l'énergie du gap optique des films minces CdS recuits à différentes température	108
<b>Figure III. 29:</b> Spectres de transmittance des couches minces CdS synthétisées à différents nombres cycles et temps de dépôt: (a) 1 min, (b) 5 min et (c) 15 min.....	109
<b>Figure III. 30:</b> Variation de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles et le temps de dépôt. ....	110
<b>Figure III. 31:</b> a) Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de CdS, synthétisés par la technique CBD à différentes températures de bain. b) Variation de la taille des cristallites et de l'épaisseur du film à différentes températures de bain. ....	112
<b>Figure III. 32:</b> Images MEB des couches minces CdS formées aux températures du bain de: (a) 55 °C, (b) 65 °C, (c) 75 °C et (d) 85 °C.....	113
<b>Figure III. 33:</b> Spectres de transmittance UV-vis des films minces CdS à différentes températures de bain. ...	114

<b>Figure III. 34:</b> La variation de la bande interdite en fonction de la température du bain. ....	115
<b>Figure III. 35:</b> Diffractogramme DRX de films minces CdS déposés sur différents substrats: verre, film plastique et polymère (PE-LD). ....	116
<b>Figure III. 36:</b> Images MEB et spectre EDS des films minces CdS déposés sur plusieurs substrats: (a) verre, (b) film plastique et (c) polymère (PE-LD). ....	117
<b>Figure III. 37:</b> a) Spectres de transmittance UV-vis des couches minces de CdS déposées sur différents substrats. b) Photographie de CdS en couches minces sur la feuille de plastique. ....	118

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre I*

<b>Tableau I. 1:</b> Rayons ioniques des composants de pérovskites hybrides les plus utilisés.....	11
<b>Tableau I. 2:</b> Données structurales dépendantes de la température des pérovskites MAPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I). ....	13
<b>Tableau I. 3:</b> Les valeurs du coefficient de diffusion (LD), la longueur de diffusion et la durée de vie ( $\tau$ ) de quelques pérovskites hybrides aux halogénures.....	20
<b>Tableau I. 4:</b> Différents composants de la cellule solaire à pérovskite avec leurs rendements. ....	24
<b>Tableau I. 5:</b> Différents composants de la cellule solaire à pérovskite rapportés dans la littérature et leurs avantages et inconvénients. ....	27
<b>Tableau I. 6:</b> Caractéristiques structurales de la structure CdS « Hexagonal (Wurtzite) ». ....	38
<b>Tableau I. 7:</b> Caractéristiques structurales de la structure CdS « Zinc Blende ». ....	39

### *Chapitre III*

<b>Tableau III. 1:</b> Les analyses de la composition chimique des films pérovskites: a) non soufflé, b) 100 °C et c) 300 °C. ....	91
<b>Tableau III. 2:</b> Les analyses de la composition élémentaire de la structure CdS et des particules agglomérées.....	105
<b>Tableau III. 3:</b> Les épaisseurs calculées et les transmittances moyennes des couches minces CdS : brut, recuits à 100, 300, 400 et 550 °C. ....	107
<b>Tableau III. 4:</b> Les valeurs de bande interdite en eV des couches minces de CdS préparées en fonction du nombre d'essais et du temps de dépôt. ....	110
<b>Tableau III. 5:</b> La transmittance optique moyenne des couches minces CdS préparées à différentes températures de bain. ....	114
<b>Tableau III. 6:</b> Les analyses de la composition élémentaire des films CdS déposés sur trois types du substrat. ....	130

## *Liste des publications*

1. **M. Ouafi**, B. Jaber and L. Laânab, "Low temperature CBD growth of CdS on flexible substrates: structural and optical characterization" *Journal of Supperlatice and microstructure*, (accepted for publication : 18 March 2019, Available online 19 March 2019).
2. **M. Ouafi**, L. Atourki, L. Laânab, E. Vega, B. Mari, M. Mollar and B. Jaber "Hot airflow deposition: toward high quality MAPbI<sub>3</sub> perovskite films" *Journal of Alloys and Compounds*, (accepted for publication: 12 March 2019, Available online 16 March 2019).
3. R Bekkari, B Jaber, H Labrim, **M Ouafi**, N Zayyoun, L Laânab "Effect of Solvents and Stabilizer Molar Ratio on the Growth Orientation of Sol-Gel-Derived ZnO Thin Films" *International Journal of Photoenergy*, 2019
4. **M. Ouafi**, B. Jaber, L. Atourki, N. Zayyoun, A. Ihlal, A. Mzered and L. Laanab, "In Situ Low-Temperature Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films without Thickness Limitation : Structural and Optical Properties," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2018, 2018.
5. **M. Ouafi**, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, and L. Laânab, "Improving UV stability of MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films by bromide incorporation," *Journal of Alloys and Compounds*, 2018.
6. A. Ait, L. Atourki, K. Abouabassi, A. Elfanaoui, K. Bouabid, and M. Ihlal, A, **M, Ouafi**. "Growth and Characterization of Cu<sub>2</sub>O for Solar Cells Applications," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2056, 0200, pp. 2–8, 2018.



# *Liste des communications*

1. **M. Ouafi**, L. Atourki, L. Laânab, E. Vega, M. Mollar, B. Mari and B. Jaber “ Hot air flow annealing of MAPbI<sub>3</sub> perovskite: structural and optical properties” International Conference on Plasma and Energy Materials (ICPEM2019), Agadir, Morocco, 21-22 February 2019.
2. **M. Ouafi**, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari and L. Laanab “Bromination-induced UV stability enhancement in MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films” E-MRS SPRING MEETING, Strasbourg, France 18 – 22 June, 2018
3. **M. Ouafi**, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari and L. Laanab “Investigating the role of bromide incorporation into methylammonium lead triiodide perovskite thin films to improve their UV stability” IMSEGEC’18, Rabatn Morroco, 25-27 April 2018.
4. Ait Hssi, L. Atourki, K. Abouabassi, **M. Ouafi**, A. Elfanaoui, K. Bouabid, A. Ihlal and S. Benmokhtar “Growth and Characterization of Cu<sub>2</sub>O for Solar Cells Applications” ICSERTA-2018, Ouarzazat, Morroco, 10 May 2018.
5. R. Bekkari, B. Jaber, H Labrim, **M. Ouafi**, and L. Laânab, “Effect of monovalent dopant ionic radius on the structural, morphological and optical properties of the sol-gel derived ZnO thin films”. The Second International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 25-27 April 2018, Rabat, Morocco
6. **M. Ouafi**, B. Jaber, N. Zayyoun, R. Bekkari, A. Elfanaoui, A. Ihlal, and L. Laanab “In-situ low temperature chemical bath deposition of CdS thin films: structural and optical proprieties” IMSEGEC’17, Al Akhawayn University, Ifran, Morocco, 10-12 May 2017.
7. R. Bekkari, L. laânab, N. Zayyoun, **M. Ouafi**, D. Boyer, R. Mahiou and B. Jaber, “Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles”. 1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference, 10-12 May 2017, Ifran, Morocco
8. **M. Ouafi**, B. Jaber, N. Zayyoun, R. Bekkari, A. Elfanaoui, A. Ihlal, K. Bouaabid and L. Laanab. “The effect of the synthesis parameters on the structural and optical properties of CdS thin films prepared by CBD method” AMPSECA17, Agadir Morocco, 28-30 April 2017.
9. **M. Ouafi**, B. Jaber, N. Zayyoun, R. Bekkari, A. Elfanaoui, A. Ihlal, and L. Laanab. “Croissance in situ de film mince CdS par dépôt en bain chimique à basse température: propriétés structurales et optiques” 3<sup>ème</sup> Congrès en Sciences physique, Techniques et Applications, Agadir, 22 - 24 Mars 2017
10. **M. Ouafi**, A. Elfanaoui, A. Ihlal, K. Bouabid and L. Laanab. “ Etude comparative des performances des panneaux photovoltaïques dans un climat SAHARIEN : Cas de GUELMIM” Doctorial 2016 faculté des sciences Rabat, Maroc, 9-11 Mars 2016

# **Introduction générale**

Les activités humaines ont évolué au cours de l'histoire conduisant à un besoin croissant en énergie lié aux révolutions industrielles et aux développements technologiques. Cette énergie vient essentiellement des ressources fossiles conventionnelles telles que : le pétrole, le charbon, le gaz naturel ..., qui occupent 86% de l'ensemble des besoins énergétiques en permanente augmentation [1]. Ses réservoirs sont limités et s'effondrent progressivement et leurs coûts influencent fortement sur les situations socioéconomiques et politiques des pays [2]. De plus, l'utilisation massive de ces ressources conduit à un flagrant accroissement du réchauffement climatique suite aux émissions du gaz carbonique. Au cours du siècle dernier, selon les études spatiales (GISS) de la NASA, la température moyenne sur la terre a augmenté d'environ 0.8 °C [3]. Ce qui a conduit à de nombreux changements drastiques comme élévation du niveau de la mer (~ 3 mm/an) [4] suite à la fonte des glaciers et de la calotte polaire.

Dans ces circonstances dangereuses, les énergies renouvelables sont apparues comme solutions alternatives qui fournissent de l'énergie verte sans dégagement de gaz à effet de serre. L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des meilleures alternatives caractérisée par sa grande disponibilité et de son faible impact environnemental [5]. Depuis la réalisation de la première cellule solaire, par l'américain Charles Fritz en 1883, le rendement de la conversion lumière-électricité n'a cessé d'augmenter [3,5,6]. Plus récemment, la technologie photovoltaïque en couche mince à base des pérovskites a connu une émergence sans précédente dépassant ainsi tous les autres technologies à savoir celles basées sur: silicium cristallin, GaAs, les cellules multi-jonctions et les couches minces à base de CIGS, CdTe, etc [7].

La pérovskite a été découverte par Gustav Rose en 1839 et désignait la structure minérale de l'oxyde de titane calcique ( $\text{CaTiO}_3$ ). Cette structure a été ensuite étudiée par le minéralogiste russe Lev A. Perovski [8], dont elle tire son nom. La famille des matériaux pérovskites adopte une stœchiométrie  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations et X est un anion typiquement de l'oxygène, des halogènes ou des métaux alcalins [9]. Depuis 2009, les pérovskites hybrides ont été utilisées pour la première fois par le groupe Miyasaka comme une couche absorbante dans une cellule solaire avec un rendement de conversion de 3.8%. Le rendement de ces cellules a augmenté très rapidement pour atteindre 24.2% en avril 2019 [10-11]. Les pérovskites ont d'excellentes propriétés optoélectroniques, comme : une mobilité de charge élevée, une grande longueur de diffusion et durée de vie de porteurs [9], un taux de recombinaison de porteurs non radiative faible [7] et une large gamme d'absorption [12]. Par

conséquent, des dispositifs à efficacité élevée ont été réalisés avec une technologie évolutive et à faible coût, qui peut être mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Cependant, certains problèmes limitent l'exploitation de la cellule solaire à base de pérovskite. Il s'agit essentiellement de sa faible stabilité face à l'humidité, le rayonnement UV et la température élevée. En plus de ça, il faut ajouter son incompatibilité environnementale due à la toxicité et à la contamination associées aux composés de plomb hydrosolubles [11-12]. Les recherches actuelles sont focalisées sur ces préoccupations, le but étant d'arriver à une cellule photovoltaïque à base de pérovskite stable, hautement efficace, à faible coût via un procédé de synthèse plus simple qui peut être fabriquée à large échelle. [15,16].

C'est donc dans ce contexte que nous avons choisi le présent sujet. L'objectif étant, dans un premier plan, d'étudier les propriétés physiques, la stabilité et la compacité des films minces à base des pérovskites hybrides  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Dans un second plan, nous cherchons à développer un processus de synthèse permettant de déposer le sulfure de cadmium sur les substrats flexibles avec une épaisseur contrôlable. Le sulfure de cadmium est étudié ici pour éventuellement remplacer le  $\text{TiO}_2$  habituellement utilisé dans la cellule solaire pérovskite. Il est très connu que ce dernier accélère la dégradation de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ , en plus l'élaboration de  $\text{TiO}_2$  nécessite l'utilisation des températures élevées [8,17,18].

Outre l'introduction et la conclusion générale, cette thèse s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre expose quelques notions globales sur l'énergie solaire et l'état de l'art des composants à pérovskites hybrides utilisés pour des applications photovoltaïques. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique sur les derniers développements rapportés sur les propriétés physiques des films minces de CdS utilisés comme des transporteurs des électrons dans une cellule solaire à pérovskite.

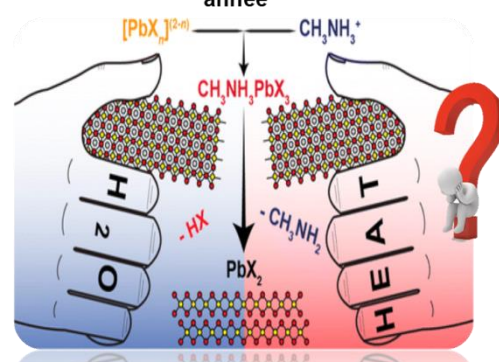
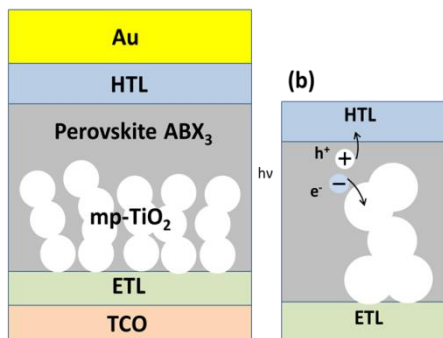
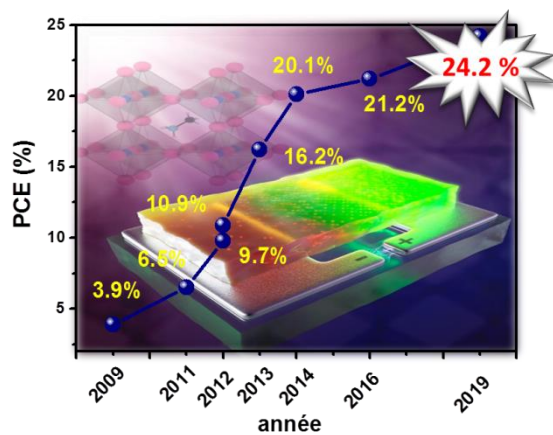
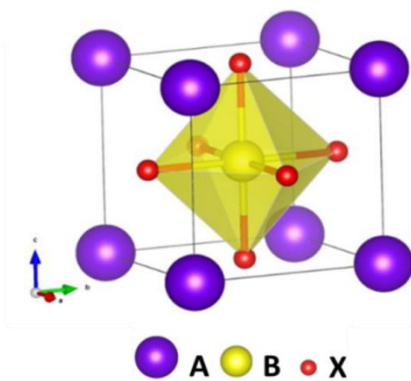
Dans un second chapitre, nous présentons les procédures de synthèses et de caractérisations des couches minces à base des pérovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et de CdS. Nous décrivons ainsi dans une première partie tous les procédés de synthèses que nous avons utilisées: le sol gel par centrifugation (spin-coating) et le dépôt par bain chimique (CBD). Dans une seconde partie, on présente une description des processus post-dépôt englobant le recuit thermique, le soufflage thermique et l'irradiation UV exécutés sur les films minces élaborés. La dernière partie est consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le chapitre III englobe les principaux résultats expérimentaux des couches minces à base de pérovskites hybrides  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et de CdS. La première partie de ce chapitre présente les résultats de caractérisations structurales, morphologiques et optiques des pérovskites hybrides  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{I}, \text{Br}$ ), que nous avons synthétisés, soit sous formes de poudre ou en couche mince. Ensuite, nous présentons les résultats de l'effet de l'incorporation des atomes de bromure dans la pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques, lorsqu'il est exposé à l'irradiation UV. Nous montrons ainsi qu'une meilleure stabilité UV est obtenue lorsque le taux de bromure atteint 20%. L'étude expérimentale de l'effet d'un flux d'air chaud durant la croissance de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  utilisant le procédé de revêtement par centrifugation est présentée également dans la première partie du troisième chapitre. Nous montrons ainsi qu'un flux d'air chauffé à 100 °C permet d'améliorer nettement les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films élaborés.

La deuxième partie du chapitre III est consacrée à la synthèse et la caractérisation des films minces de CdS. Nous montrons que le dépôt de CdS en plusieurs cycles à des temps de dépôt contrôlés améliorent nettement les propriétés physiques des couches élaborées et ouvre la possibilité de déposer des films CdS à épaisseur contrôlée et à basse température. De plus, nous présentons dans cette partie, l'effet de la température du bain sur la croissance des films minces CdS élaborés par le processus CBD. Nous montrons ainsi qu'il est possible de déposer des films CdS de très bonne qualité à des températures relativement basses (65°C). Nous avons exploité ce résultat pour synthétiser avec succès des films CdS sur deux types de substrats flexibles, disposant de bonne qualité.

# Chapitre I

## Généralités et état de l'art sur l'énergie solaire photovoltaïque à pérovskite hybride



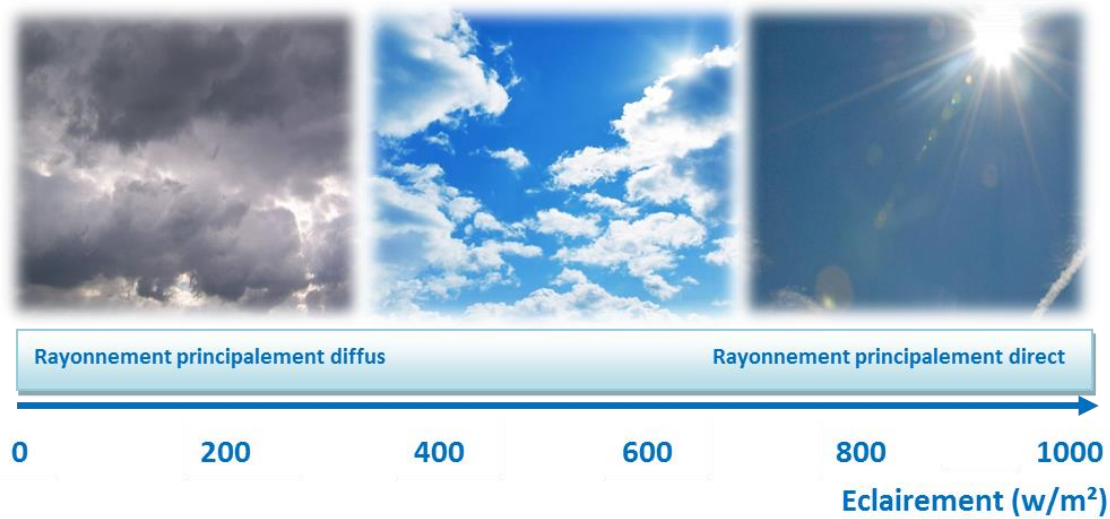
## I.1 Introduction

Au cours des dix dernières années, la technologie des cellules solaires à pérovskites hybrides ont connu une émergence étonnante en raison de leur rapide évolution du rendement de 3.1 à 23.7% en avril 2019 [10,11]. Actuellement, les recherches scientifiques sur les pérovskites hybrides aux halogénures organo/inorgano métalliques  $ABX_3$  sont orientées sur la réalisation d'une cellule solaire hautement efficace, une procédure de synthèse plus simple et moins coûteuse, aussi l'élimination des obstacles liés à : la stabilité, la commercialisation et la compatibilité environnementale. A cet égard, l'objectif de ce chapitre est d'une part de présenter de manière globale quelques notions générales sur l'énergie solaire et l'état de l'art des composants à pérovskites hybrides utilisés pour les applications photovoltaïques. D'autre part, une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique sur le film mince de CdS utilisé comme un transporteur des électrons dans une cellule solaire à pérovskite.

## I.2 L'énergie solaire photovoltaïque

### I.2.1 L'énergie solaire

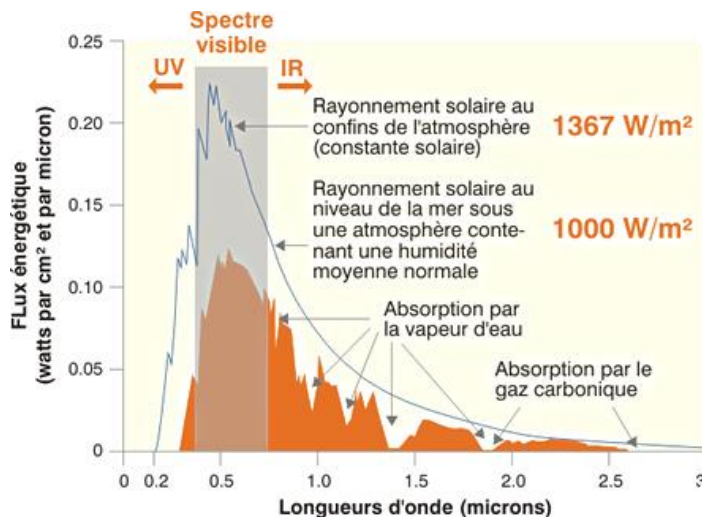
Le soleil est une source majeure d'énergie propre inépuisable pour notre planète [19]. La distance terre - soleil est environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière du soleil est de  $3.10^8$  m/s, les rayons du soleil mettent donc environ 8 minutes à nous parvenir. Le flux de puissance de la lumière solaire atteignant le bord externe de l'atmosphère terrestre est d'environ 1367 Watts pour chaque mètre carré; c'est ce que l'on appelle la constante solaire. En effet, le soleil se caractérise par trois types de rayonnement solaire: les rayonnements directs qui arrivent directement au niveau de la surface terrestre, les rayonnements diffus qui se diffusent par les particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère et les rayonnements globaux qui font la somme des rayonnements directs et diffus, c'est ceux qui sont utilisés pour faire fonctionner les panneaux solaires thermiques et photovoltaïques. La **figure I.1** présente le rayonnement global et ses composantes à différents niveaux d'éclairement.



**Figure I. 1:** Le rayonnement global et ses composantes à différents niveaux de couvertures nuageuses (éclairage).

Le rayonnement solaire extra-atmosphérique est décrit également comme une onde électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet  $0.2 \mu m$  à l'infrarouge lointain  $3 \mu m$ . Comme illustré dans la **figure I.2**, ce rayonnement se décompose approximativement en [20]:

- 9% dans la bande des ultraviolets ( $<0.4 \mu m$ ).
- 47% dans la bande visible ( $0.4$  à  $0.8 \mu m$ ).
- 44% dans la bande des infrarouges ( $>0.8 \mu m$ ).



**Figure I. 2:** Représentation de l'irradiation du rayonnement solaire [21].

Selon la théorie des quantas initiée par Max Planck en 1900, puis développée essentiellement par Albert Einstein, le rayonnement solaire n'avait qu'un caractère



ondulatoire, mais ayant également les propriétés de multiples particules appelées photons (particules élémentaires). Les photons sont les porteurs de quantités discrètes d'énergie appelées quanta (quantum d'énergie). L'énergie d'un photon en fonction de sa longueur d'onde est donnée par l'équation de Planck-Einstein suivante [22]:

$$E(ev) = \frac{h.c}{\lambda} \quad (I-1)$$

Où  $h$  est constante de Planck;  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\lambda$  est la longueur d'onde.

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ joule}\cdot\text{s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

## I.2.2 L'énergie photovoltaïque

### I.2.2.1 Définition

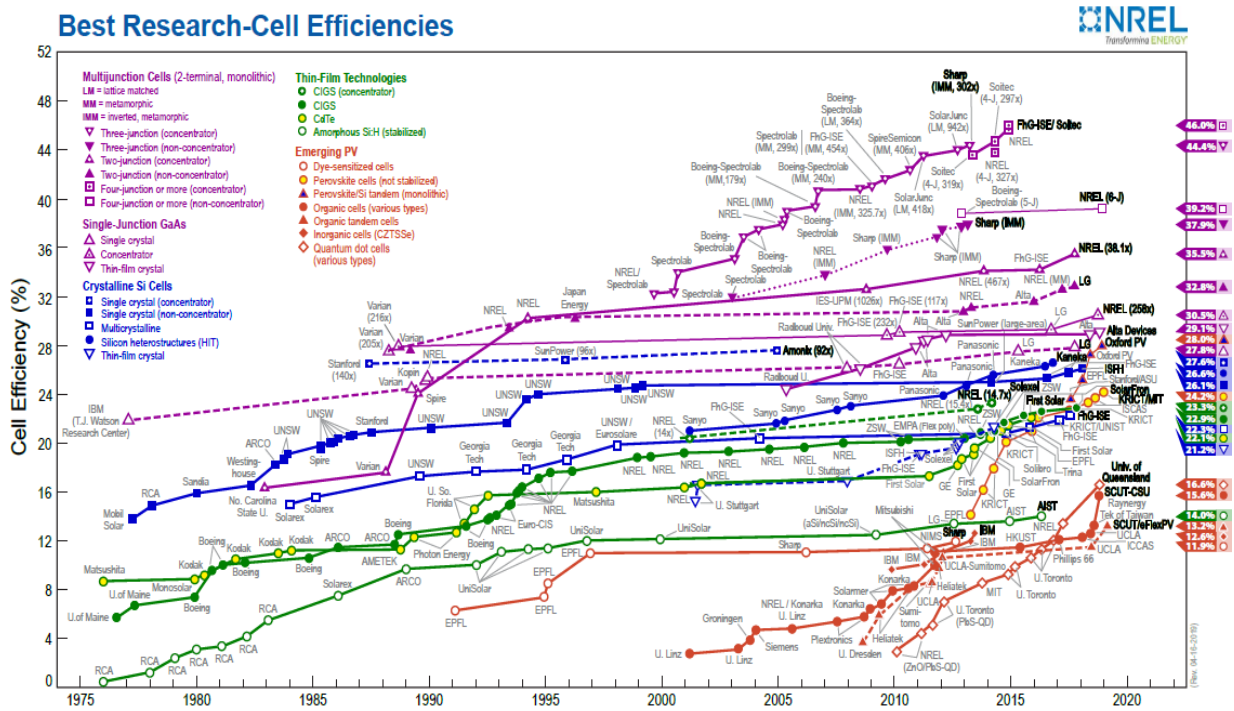
Le mot « Photovoltaïque » est la combinaison de deux mots: « photo », mot d'origine grecque qui signifie la lumière et « voltaïque », qui vient de « volt » et représente l'unité utilisée pour mesurer le potentiel électrique. Aussi, il est nommé à l'honneur du physicien italien Alessandro Volta, qui a inventé la première pile électrique au 18<sup>ème</sup> siècle [23].

L'effet photovoltaïque est le procédé permettant de transformer l'énergie lumineuse provenant du soleil en une énergie électrique à travers une cellule solaire qui se constitue en matériaux de type semi-conducteurs. L'effet dépend de l'interaction des photons, avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite des semi-conducteurs.

### I.2.2.2 Historique de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence par le physicien français Antoine Becquerel en 1839, à l'âge de dix-neuf ans [24]. Il le découvrait par l'apparition d'un potentiel entre deux électrodes métalliques placées dans une solution conductrice lorsqu'elles sont exposées à la lumière [25,26]. En 1875, le physicien Werner Von Siemens a exposé, devant l'Académie des sciences de Berlin, un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Malheureusement, le phénomène est encore considéré comme anecdotique jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale [27]. Cependant, la première cellule solaire fonctionnelle ne fut construite qu'en 1883 par l'inventeur américain Charles Fritts. La cellule solaire est à base de plaquettes de sélénium qui a un rendement extrêmement faible de l'ordre de 1% [5]. Au début du XXe siècle, Albert Einstein a publié le premier article sur l'effet photovoltaïque en 1905 [28]. Plus tard, Ohl a réalisé la première jonction p-n à effet photovoltaïque à base de silicium en 1941. Il a trouvé que le rendement peut atteindre 6% [29] qui a été portée à 11%

par les laboratoires Bell en 1955 [5,28]. Depuis lors, une activité de recherche intense est orientée sur les différents matériaux afin d'atteindre des cellules solaires à hauts rendements, ainsi l'industrie photovoltaïque a connu une croissance phénoménale depuis les années 1960 [6].



**Figure I. 3:** Évolution des records de rendements de différentes filières de cellules photovoltaïques (Source : Laboratoire National des énergies renouvelables [11]).

La **figure I.3** illustre l'évolution de l'efficacité du record mondial des cellules solaires de différentes filières depuis 1975 jusqu'à 2019. Selon cette figure, les cellules solaires de première génération (à base de silicium cristallin), qui présentent 90% du marché, peuvent atteindre des rendements de 27.6% (en bleu sur la figure) [30]. Les filières couches minces qui peuvent être classées en trois grandes catégories des cellules solaires basées sur : le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe), et un alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium (CIGS) sont en plein développement, dont les rendements peuvent aller de 14 à 22.7%. Il faut souligner que les cellules solaires multi-jonctions ont des rendements plus élevés (46% en 2014) parmi tous les autres matériaux de cellules solaires. Ces dernières années, une partie de la recherche sur les rendements des cellules solaires hautement efficaces est tournée vers la technologie photovoltaïque à base de couches minces de pérovskites hybrides aux halogénures. En termes d'efficacité, le rendement a été considérablement augmenté de 14 à 24.2% durant une période très courte de 5 ans [10,11]. À titre de comparaison, les cellules solaires de première génération (silicium cristallin), ont pris

environ 18 ans par rapport aux cellules pérovskites pour atteindre le progrès similaire. Malgré ce rapide développement d'efficacité, la faible stabilité de ces matériaux pérovskites contre : l'humidité, la température élevée, les UV, etc. reste un problème majeur pour atteindre une excellente efficacité des cellules solaires à pérovskites hybrides.

## I.3 Les pérovskites hybrides

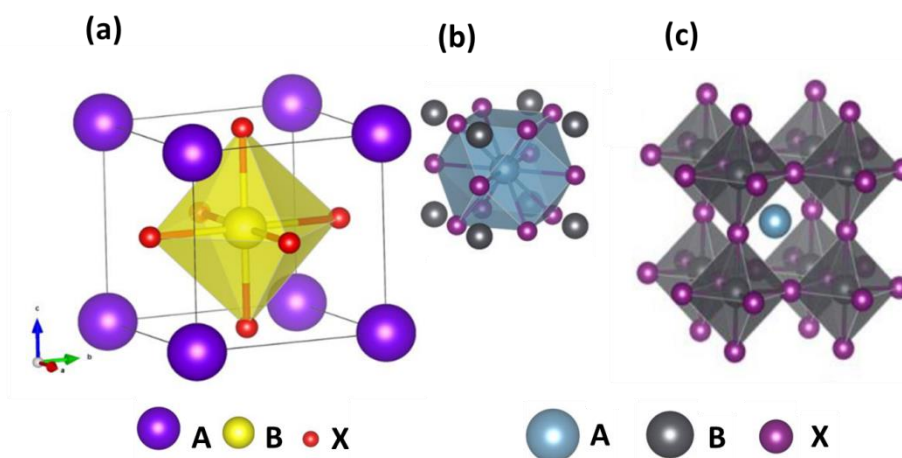
### I.3.1 Définition

La pérovskite est un minéral d'oxyde de titane et de calcium, composé de titanate de calcium de formule chimique  $\text{CaTiO}_3$  [31]. La découverte de cette structure chimique est attribuée à Gustav Rose en 1839, qui vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovskia (1792-1856) [32]. Tous les matériaux qui adoptent la même structure cristalline que  $\text{BaTiO}_3$ , à savoir  $\text{ABX}_3$ , sont appelés pérovskite.

### I.3.2 Propriétés structurales

#### I.3.2.1 Structure cristalline

Dans notre étude, la nature des pérovskites étudiée est de type organiques/inorganiques métalliques et halogénures ( $\text{ABX}_3$ ). La structure cristalline idéale de ces pérovskites consiste généralement en une unité de cellule à cinq atomes dans une structure cubique comme illustrée dans la **figure I.4a**. En effet, le composant A est un grand cation organique ou-bien inorganique qui occupe les sites cuboctaédriques formés (coordonnée) par les 12 ions halogénures X les plus proches (**figure I.4b**), tandis que le composant B est un petit cation métallique divalent coordonné à six anions halogénures X formant un octaèdre régulier (**figure I.4c**) [33–35].



**Figure I. 4:** a) La structure cubique générale d'une pérovskite. (b) La coordination cuboctaédrique autour d'un cation A. (c) La coordination octaédrique autour d'un cation B

### I.3.2.2 Symétrie et composition chimique

Dans les conditions idéales, afin de maintenir une structure cubique plus stable et une symétrie élevée de la pérovskite  $ABX_3$ , Goldschmidt a proposé un facteur de tolérance ( $t$ ) qui devrait être proche de 1 pour les pérovskites oxydées et pourrait être entre 0.813 et 1.107 pour les pérovskites hybrides aux halogénures [8,36,37]. Le facteur de tolérance est défini suivant cette formule :

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

où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_X$  sont les rayons ioniques des ions correspondants dans la structure  $ABX_3$ .

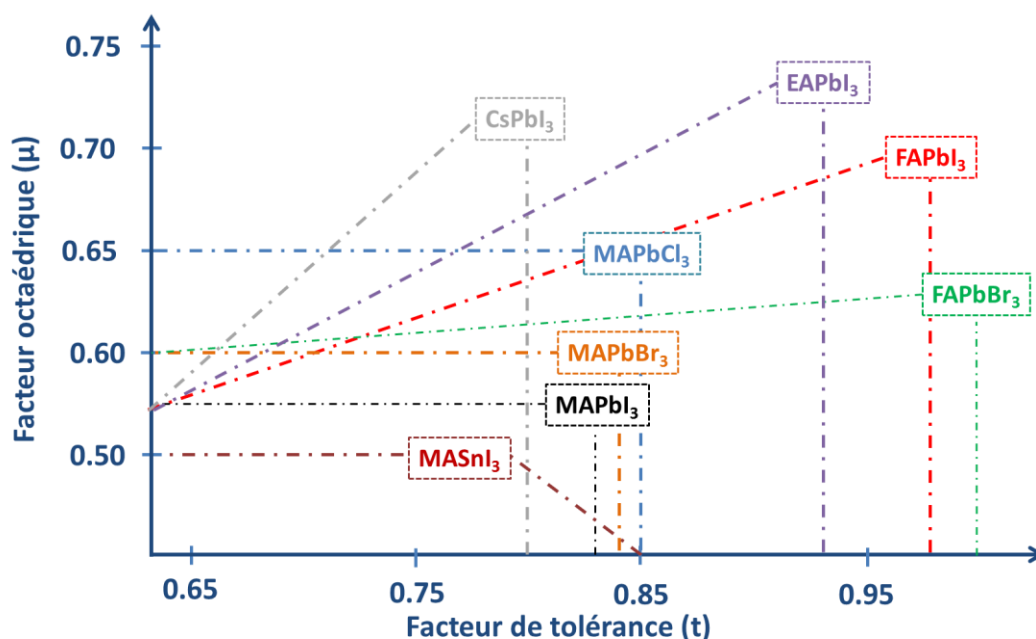
Pour compléter le critère du facteur de tolérance, un autre paramètre a été développé par Li et al. [38] pour prédire la formation de la structure pérovskite. Ils ont utilisé un rapport du rayon ionique des atomes B et X appelé «facteur octaédrique ( $\mu$ ) », donné par la relation suivante :

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (\text{I-3})$$

Ce facteur octaédrique est bien directement corrélé à l'octaèdre  $BX_6$  de la structure pérovskite (**figure I.4c**). D'après ce facteur, la formation de pérovskite se produit à des valeurs supérieures à 0.442, alors qu'en dessous de cette valeur, l'octaèdre  $BX_6$  deviendra instable; ainsi la structure pérovskite ne pourrait pas être formée [8].

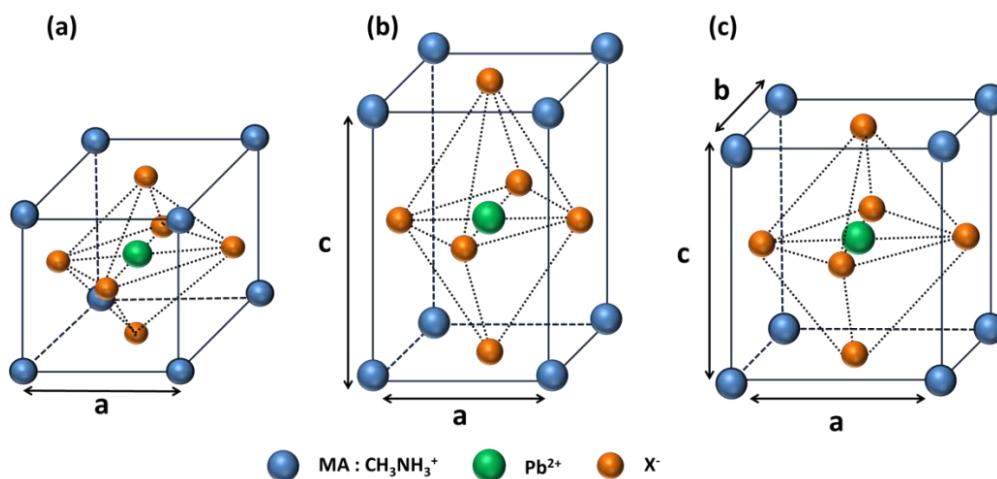
**Tableau I. 1:** Rayons ioniques des composants de pérovskites hybrides les plus utilisés [8,9,39,40].

Site	A				B				X	
Ion	EA	FA	MA	Cs	Pb	Sn	I	Br	Cl	F
Rayons ioniques (Å)	2.3	2.53	1.8	1.67	1.19	1.1	2.2	1.96	1.81	1.33



**Figure I. 5 :** Les deux facteurs de tolérance et octaédrique de certaines pérovskites.

En général, la symétrie cubique fournit des propriétés électroniques optimales grâce au degré élevé de liaison ionique et de la haute symétrie [8]. Selon la **figure I.5**, si le facteur de tolérance ( $t$ ) est situé dans l'intervalle de 0.89-1.0, la structure la plus probable est le cubique, avec des valeurs de tolérance ( $t$ ) inférieures à 0.89, les structures possibles sont le tétragonale ou l'orthorhombique de symétries inférieures [7,41]. Les structures cristallines à trois phases sont illustrées dans la **figure I.6**.



**Figure I. 6:** Les structures cristallines possibles des pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) : a) cubique et b) tétragonale c) orthorhombique.

Malgré ces contraintes, les transitions structurales en réponse à la température et à la pression sont également un aspect important pour toute pérovskite donnée. À titre d'exemple,

le **tableau I.2** résume des données structurales dépendantes de la température des pérovskites à base de  $ABX_3$  (A=MA, FA / B= Pb, Sn / X=I, Br, Cl) [7,42,43].

Comme présenté dans le **tableau I.2**, pour le cas de la pérovskite  $MAPbI_3$ , elle adopte une structure tétragonale à température ambiante. Cependant, cette pérovskite subit une transition structurale de la phase tétragonale à la phase orthorhombique à  $T < 162.2$  K ou cubique à  $T > 327.4$  K. Le **tableau I.2** indique aussi que la symétrie de la structure pérovskite augmente avec la température, cela veut dire que les pérovskites  $MAPbBr_3$  et  $MAPbCl_3$  forment une structure cubique à la température ambiante [17-8]. Dans le cas des pérovskites à base de  $FAPbI_3$ ,  $FASnI_3$  et  $MASnI_3$ , le **tableau I.2** ne montre aucune transition structurale à des températures élevées, mais avec des groupes d'espaces différents.

**Tableau I. 2:** Données structurales dépendantes de la température de certaines pérovskites [8,17,44,45].

Pérovskites	Température (K)	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Volume (Å) <sup>3</sup>
				a	b	c	
<b>MAPbCl<sub>3</sub></b>	>178.8	Cubique	Pm3m	5.675	5.675	5.675	182.2
	172.9-178.8	Tétragonale	P4/mmm	5.656	5.656	5.630	180.1
	<172.9	Orthorhombique	P222 <sub>1</sub>	5.673	5.628	11.182	357
<b>MAPbBr<sub>3</sub></b>	>236.9	Cubique	Pm3m	5.901	5.901	5.901	206.3
	155.1-236.9	Tétragonale	I4/mcm	8.322	8.322	11.832	819.4
	149.5-155.1	Tétragonale	P4/mmm	589.4	589.4	5.861	
	<144.5	Orthorhombique	Pma2 <sub>1</sub>	7.979	8.580	11.849	811.1
<b>MAPbI<sub>3</sub></b>	>327.4	Cubique	Pm3m	6.328	6.328	6.328	252.5
	162.2-327.4	Tétragonale	I4/mcm	8.855	8.855	12.659	992.60
	162.2	Orthorhombique	Pma2 <sub>1</sub>	8.861	8.581	12.620	959.5
<b>MASnI<sub>3</sub></b>	293	Tétragonale	P4mm	6.230	6.230	6.231	241.88
	200	Tétragonale	I4cm	8.757	8.757	12.42	953.2
<b>FAPbI<sub>3</sub></b>	293	Trigonal	P3m1	8.981	8.981	11.00	768.9
	150	Trigonal	P3	17.791	17.791	10.091	507.03
<b>FASnI<sub>3</sub></b>	340	Orthorhombique	Amm2	6.3286	8.9554	8.9463	507.03
	180	Orthorhombique	Imm2	12.512	12.512	12.509	1959.2

### 1.3.2.3 Flexibilité chimique

La flexibilité chimique des pérovskites hybrides se prête à une grande variété de substitutions sur tous les trois composants ioniques occupés par les sites A, B et X, afin

d'obtenir plusieurs configurations ayant des propriétés différentes. On présente ci-dessous certaines substitutions de chaque site rapportées dans la littérature:

### *i) Site A*

Le site A occupé par un cation organique n'a montré aucune contribution directe aux propriétés électroniques en raison de l'interaction faible et le chevauchement négligeable des orbitales électroniques entre les composants organiques et les octaèdres inorganiques B-X [46,47]. Lorsque le site A de la structure pérovskite est occupé par les petits cations monovalent classés dans le **tableau I.1**, tels que : le méthylammonium (MA), le formamidinium (FA), l'éthylemonium (EA), le césium (Cs), etc., une symétrie tridimensionnelle (3D) peut être obtenue [44]. Si le cation A est plus grand, la symétrie 3D peut être perturbée, ce qui donne une structure bidimensionnelle (2D), ou unidimensionnelle (1D) avec les formules  $A_2MI_4$  et  $A_3MI_5$  respectivement. Par conséquent, le choix du cation organique A approprié est basé sur son rayon ionique, du fait qu'il doit s'insérer entre les octaèdres B-X pour former la structure  $ABX_3$ . D'après le **tableau I.1**, il est clair que les cations ayant des rayons ioniques compris entre  $\sim 1.6$  et  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  peuvent former des structures pérovskites stables. Par exemple, le cation organique du méthylammonium a un rayon ionique de  $1.8 \text{ \AA}$  qui est parfaitement adapté à la formabilité avec le plomb et l'halogénure d'iode pour former une pérovskite  $MAPbI_3$  [48]. Cependant, la substitution de MA par un grand cation, tel que le formamidinium ( $FA = HC(NH_2)_2^+$ ) donne une symétrie plus élevée que celle du méthylammonium [49]. En effet, la pérovskite  $FAPbI_3$  adopte une structure trigonale à la température ambiante avec un gap optique favorable ( $\sim 1.43$ - $1.48$  eV, absorption à 840 nm) plus proche de la bande interdite optimale de 1.4 eV [50]. Cependant, lorsque le composant organique est substitué par un composant inorganique d'une petite taille par rapport à MA, tel que le césium (Cs), le facteur de tolérance devient inférieure, par conséquent une symétrie faible. Cela conduit aussi à une bande interdite plus élevée (1.73 eV) pour  $CsPbI_3$  par rapport à  $MAPbI_3$  (1.57 eV).

### *ii) Site B*

Le site B est un cation métallique situé au centre de la structure pérovskite, qui peut être occupé par les éléments du groupe 14 du tableau périodique avec un état d'oxydation divalent ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ). Le plomb (Pb) est considéré en tant qu'élément plus couramment utilisé pour des applications photovoltaïques, en raison de sa supériorité en termes de performance et stabilité par rapport à l'étain [51]. L'utilisation de ce dernier dans la cellule solaire à base de la pérovskite  $MASnI_3$  montre de faibles rendements de photo-conversion (5 à 6%) à cause de

sa faible stabilité dans l'air [52]. En effet, cette instabilité de la pérovskite  $\text{MASnI}_3$  est attribuée à l'oxydation de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{Sn}^{4+}$  plus stable qui est favorisée par l'humidité, produisant ainsi un composé volatile  $\text{SnI}_4$  [7]. Cependant,  $\text{MASnI}_3$  possède une bande interdite de 1.3 eV permettant une récolte de la lumière plus large que celle de  $\text{MAPbI}_3$  (1.6 eV) [48]. Le germanium (Ge) a été moins étudié par rapport au Pb et au Sn, probablement en raison de sa nature très instable dans l'état d'oxydation  $\text{Ge}^{2+}$  [53]. Récemment, plusieurs études ont été effectuées sur les alliages de la partie métallique pour améliorer la stabilité et le rendement de la cellule solaire à base de la pérovskite [54–57]. À titre d'exemple, Yuhei Ogomi et al ont rapporté que les performances des cellules photovoltaïques à base de  $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  peuvent être améliorées d'une façon significative par une substitution des atomes de plomb par une fraction de 50% des atomes d'étain. Par conséquent, un rendement de 4.18%, une tension en circuit ouvert de 0.42 V, un facteur de forme de 0.50 et un courant de court-circuit de  $20.04 \text{ mA/cm}^2$  ont été observés [58]. De plus, une absorption de la lumière jusqu'au proche infrarouge de  $\sim 1050 \text{ nm}$  est obtenue ( $\text{MASnI}_3$ ), indiquant un décalage de 260 nm par rapport à la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  [59].

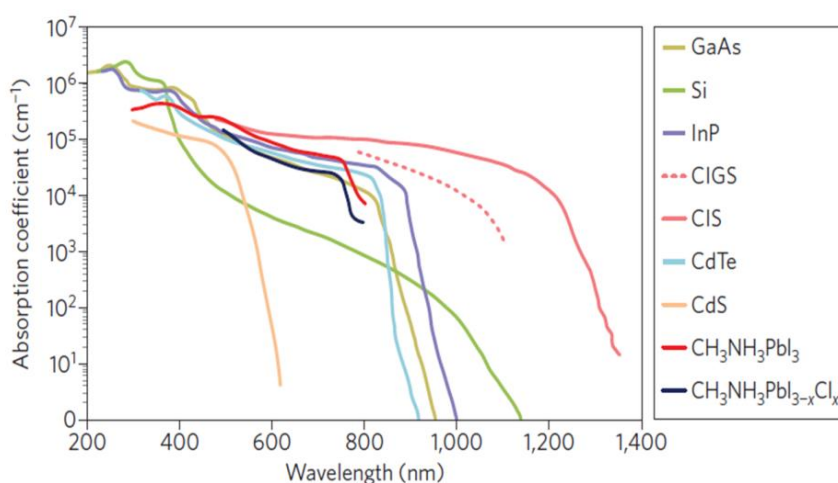
### *iii) Site X*

Le site X est un anion occupé par les éléments chimiques du groupe VIIA du tableau périodique, appelé halogénure, tel que : l'iode, le brome, le chlore et le fluor. L'anion halogénure est considéré comme le composant le plus substitué dans la matrice  $\text{ABX}_3$  pour fournir de bonnes propriétés optoélectroniques et une excellente stabilité de la pérovskite [10,60]. Traversant le long du groupe VIIA (de Cl à I) du tableau périodique, la bande de valence passe de 3p à 4p et à 5p avec une diminution de l'énergie de liaison des électrons, ainsi des changements de la bande interdite lors de la substitution d'un halogénure peuvent être obtenus [61]. Par exemple, le gap optique de la pérovskite  $\text{CsPbI}_3$  peut être modulé en continu sur la gamme 1.87 – 3.18 eV à travers une substitution de  $\text{I} \rightarrow \text{Br}$  et  $\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$  [62], ce qui permet d'avoir une coloration attrayante et surtout une ingénierie de la bande interdite pour la conception des cellules solaires tandems. En outre, Silvia et al [63]. ont montré que le dopage du chlore (Cl) peut améliorer considérablement la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs des charges au sein de la couche pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{x-1}\text{Cl}_x)_3$ , conférant ainsi une meilleure efficacité de la cellule solaire, principalement dans une configuration planaire [64,65]. Plus récemment, notre étude a montré qu'il est possible d'améliorer significativement la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  non encapsulée par l'incorporation d'une fraction de bromure optimale de 20% [10].



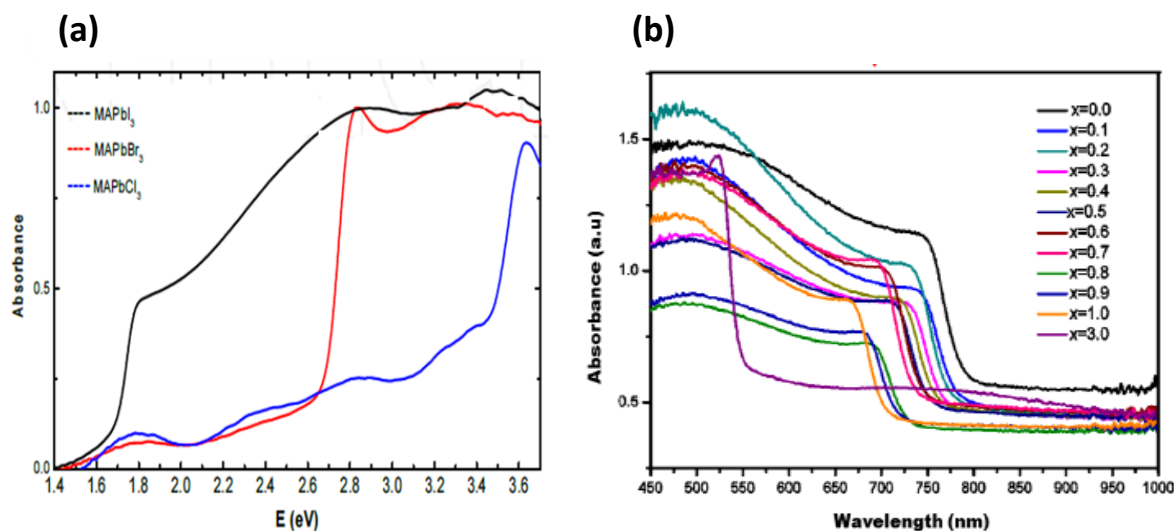
### I.3.3 Propriétés optiques

Les pérovskites hybrides aux halogénures  $ABX_3$  présentent une capacité d'absorption optique et un coefficient d'absorption plus élevés, ce qui permet de les utiliser dans des dispositifs photovoltaïques en couches minces pour récolter suffisamment du rayonnement solaire afin d'atteindre un rendement plus efficace. De plus, les pérovskites hybrides sont des matériaux semi-conducteurs à bande interdite directe [66], qui peut être ajustée en continu sur une plage exceptionnellement large du spectre solaire de 1.2 à 3.17 eV, en faisant varier la composition chimique des trois composants de la pérovskite [67–69].



**Figure I. 7:** Coefficient d'absorption des pérovskite  $MAPbI_3$  et  $MAPb(I_{1-x}Cl_x)_3$  par rapport aux autres couches absorbantes [7].

Comme le montre la **figure I.3a**, la pérovskite  $MAPbI_3$  présente un coefficient d'absorption relativement élevé ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le spectre visible par rapport aux semi-conducteurs, tels que : les films minces inorganiques (CdT, CIGS, GaAs ...) et le silicium cristallin (c-Si). En outre, les pérovskites sont capables d'atteindre des rendements élevés avec une couche absorbante suffisamment mince. À titre d'exemple, une cellule solaire à base de  $MAPbI_3$  d'épaisseur de  $0.3 \mu\text{m}$  présente un rendement maximum de 21%, alors qu'il n'est que de 13% pour les cellules solaires à base de GaAs. Cependant, les autres absorbeurs inorganiques, tels que : CdTe, CIGS... doivent être d'environ  $2 \mu\text{m}$  pour atteindre le rendement similaire [70,71].



**Figure I. 8** : a) Spectres d'absorbance pour différentes pérovskites : MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> et MAPbCl<sub>3</sub>. b) Spectres d'absorbance pour la pérovskite MAPb(I<sub>x-1</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> avec différentes fractions du brome.

La **figure I.8a** montre les spectres d'absorbance des pérovskites MAPbX<sub>3</sub> (X= I, Br ou Cl). Il est clair que les spectres d'absorbance UV-visible montrent l'existence des fronts d'absorptions à 1.6, 2.6 et 3.3 eV pour les pérovskites MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> et MAPbCl<sub>3</sub> respectivement, montrant une diversité de la bande interdite en fonction de la nature d'ion halogénure [2].

Plusieurs travaux antérieurs [68,72–74] ont montré que la bande interdite des pérovskites hybrides pourrait être modulable, avec des énergies d'émission et d'absorption couvrant les régions UV-Visible jusqu'au proche infrarouge. À titre d'exemple, Kitazawa et al. [75] ont démontré que dans les films minces à base de MAPb(Br<sub>x-1</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, la bande interdite se décale systématiquement vers la région bleue avec l'augmentation de la fraction du chlorure, ainsi montrant que le gap optique augmente de 2.35 jusqu'à 3.11 eV. Plus récemment, comme il a été rapporté par Atourki et al. [67], les spectres d'absorptions UV-Vis de la pérovskite MAPb(I<sub>x-1</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (**figure I.8b**) indiquent que le front d'absorption peut être déplacé à partir d'une longueur d'onde de 786 nm (1.58 eV) à 544 nm (2.28 eV) avec l'augmentation de la teneur en Br.

Nous présentons dans la **figure I.9** ci-dessous, les valeurs du gap optique de certaines pérovskites ABX<sub>3</sub> rapportées dans la littérature. On peut noter que l'énergie du gap optique la plus faible est de 1.3 eV attribuée à la pérovskite MASnI<sub>3</sub> [76,77], tandis que la pérovskite MASrI<sub>3</sub> se caractérise par un gap optique plus large de 3.37 eV [33,78,79].

Cependant, les pérovskites à base de  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{FAPbI}_3$  exposent une bande interdite autour de 1.5 eV qui est proche de la valeur optimale de la cellule solaire à simple jonction (a-Si, GaAs...), et qui garantit une grande absorption des photons jusqu'à 826 nm [80,81]. Les valeurs de l'énergie du gap optique correspondant aux pérovskites  $\text{CsPbI}_3$  et  $\text{EAPbI}_3$  sont d'environ 1.73 et 2.2 eV respectivement, montrant une augmentation de la bande interdite induite par le changement du cation A [8,49,74]. En raison du rayon ionique le plus grand du I (2.2 Å) par rapport au Br (1.96 Å) et au Cl (1.81 Å), la bande interdite de  $\text{MAPbBr}_3$  et  $\text{MAPbCl}_3$  s'élargit à 2.27 et 3.37 eV respectivement [9]. Cette plage de la bande interdite consécutive de pérovskites hybrides aux halogénures pourrait être utilisée pour des applications des cellules solaires tandems.

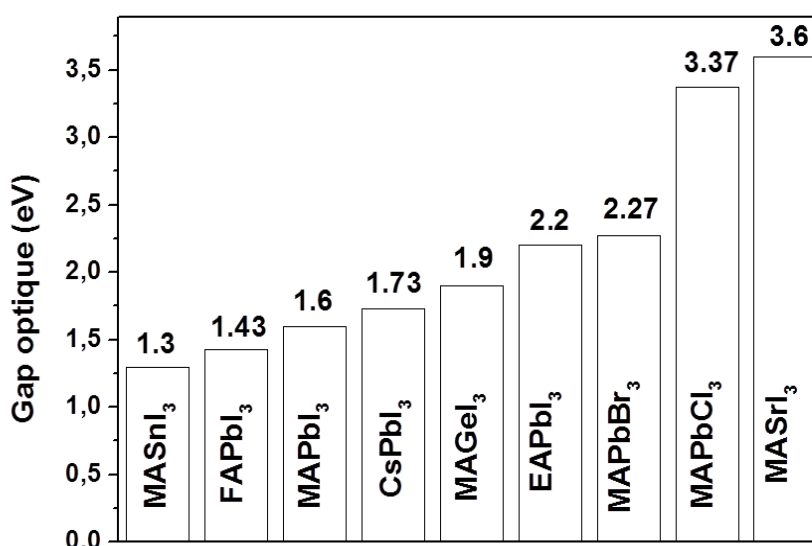


Figure I. 9 : Valeurs du gap optique de certaines pérovskites  $\text{ABX}_3$ .

### I.3.4 Propriétés électroniques

L'un des aspects des cellules solaires à base des pérovskites  $\text{ABX}_3$  qui permet d'expliquer leurs performances phénoménales est leurs excellentes propriétés électroniques, telles que : une grande longueur de diffusion [9], une mobilité élevée de porteurs de charge, une génération de charges ultra-rapide [82] et un faible taux de recombinaison des porteurs non radiatifs [83]. Dans cette section, nous présentons les propriétés électroniques de certaines pérovskites hybrides aux halogénures  $\text{ABX}_3$ .

#### I.3.4.1 Longueur de diffusion des porteurs de charge

Le paramètre de la longueur de diffusion d'une charge ( $L_D$ ) est défini comme étant une distance moyenne que la charge est capable de parcourir avant de se recombiner. La longueur

de diffusion  $L_D$  peut être calculée à partir du coefficient de diffusion  $D$  et de la durée de vie du porteur de charge  $\tau$  en utilisant la formule suivante [84] :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (\text{I-4})$$

$L_D$  est un paramètre critique pour un fonctionnement efficace de la cellule solaire car il a une influence directe sur l'efficacité de la collecte des charges.

Selon la littérature, plusieurs travaux ont été entrepris sur l'amélioration des propriétés de porteur de charge des pérovskites hybrides aux halogénures [63,64,85]. Récemment, Guichuan et al. [48,85], par des mesures de photoluminescence transitoire (PL), ont rapportés que la longueur de diffusion des électrons et des trous de la  $\text{MAPbI}_3$  est estimée à ~130 et ~90 nm respectivement. Cependant, Samuel et al. ont constaté que les longueurs de diffusion sont supérieures à 1  $\mu\text{m}$  pour les électrons et les trous si la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  est dopé par l'anion halogénure du chlore ( $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) [64]. Ceci indique que la couche ETL ne devrait pas être en structure mésoporeuse pour atteindre une meilleure collection des électrons photo-générés par la pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ . En plus, comme il a été démontré par Giles et al. [50], les longueurs de diffusion de pérovskites à base de  $\text{FAPbI}_3$  sont relativement plus longues que celles trouvées dans  $\text{MAPbI}_3$  et plus courtes que celles dans les pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ . En effet, ils ont estimé que les électrons et les trous peuvent présenter une longueur de diffusion de 177 et 812 nm respectivement. En outre, Gede et al. ont conclu que la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  a une longueur de diffusion de 201 nm. Cependant, une amélioration de 201 à 532 nm est obtenue après un dépôt d'un revêtement d'une couche fine à base d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 4 nm, via une technique appelée « Atomic Layer Deposition (ALD) » [86]. D'autres auteurs ont démontré expérimentalement que la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  synthétisée par la technique « Vapour-assisted method » peut présenter des longueurs de diffusions d'ordre de 1058 et 1083 nm pour les électrons et trous respectivement [87].

Le **tableau I.3** rassemble les paramètres (coefficient de diffusion 'D', longueur de diffusion ' $L_D$ ' et durée de vie ' $\tau$ ') des pérovskites discutées dans le paragraphe précédent.

**Tableau I. 3:** Les valeurs du coefficient de diffusion ( $L_D$ ), la longueur de diffusion et la durée de vie ( $\tau$ ) de quelques pérovskites hybrides aux halogénures [50,64,85–88].

Pérovskites	Porteurs de charge	D ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$L_D$ (nm)	$\tau$ (ns)
MAPbI <sub>3</sub>	Electron / Trou	0.017 / 0.011	130 / 90	9.94 / 7.36
MAPbBr <sub>3</sub>	Electron / Trou	0.2198 / 0.2301	1058 / 1083	50.92 / 50.97
FAPbI <sub>3</sub>	Electron / Trou	0.004 / 0.091	177 / 812	78.32 / 72.45
MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	Electron / Trou	0.042 / 0.054	1069 / 1213	2720.86 / 2723.76
MASnI <sub>3</sub>	Electron / Trou	0.045 /	30 / -	0.2 / -

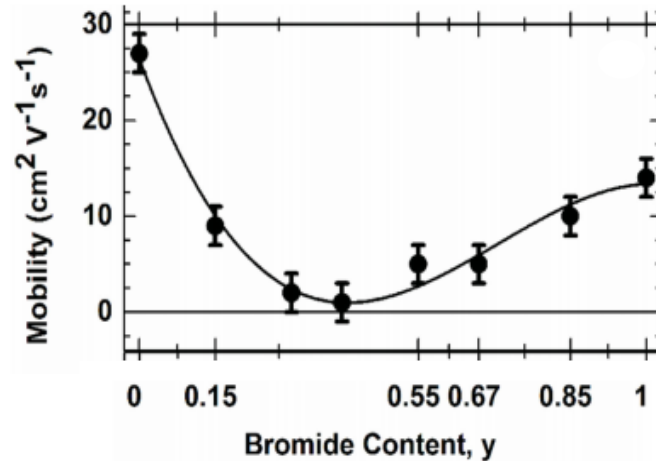
### 1.3.4.2 Mobilité des porteurs

La mobilité des porteurs de charge ( $\mu$ ) permet de déterminer la vitesse moyenne d'un électron ou un trou dans un champ électrique. La mobilité d'une charge peut être calculée à partir du temps de diffusion ( $\tau_s$ ), ou bien le libre parcours moyen ( $\lambda_s$ ) et la masse effective du porteur de charge ( $m^*$ ) [9] selon la relation suivante :

$$\mu = \frac{q\tau_s}{m^*} = \frac{q\lambda_s}{\sqrt{3kTm^*}} \quad (\text{I-5})$$

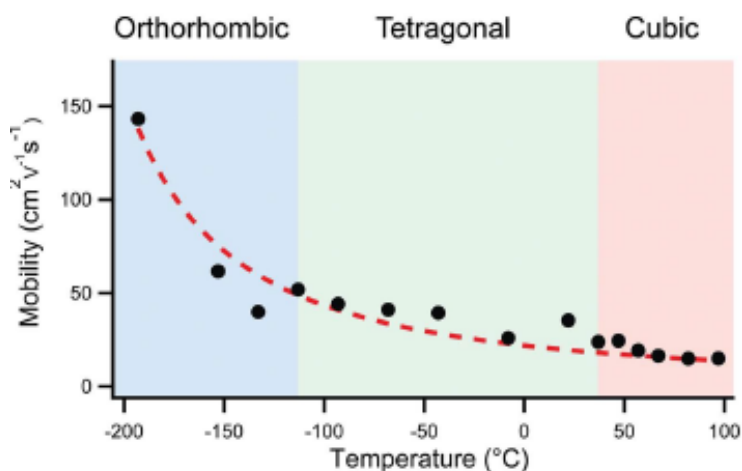
où 'q' est la charge élémentaire, 'k' est la constante de Boltzmann et 'T' est la température.

Nombreuses expérimentations ont été menées afin de mesurer la mobilité des pérovskites hybrides aux halogénures pour différentes compositions. En 2014, C. Ponseca et al. [82] ont trouvé par les mesures de la cinétique de la photoconductivité THz (terahertz) que la mobilité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> est de 7.5 cm<sup>2</sup>/V.s pour les trous et de 12.5 cm<sup>2</sup>/V.s pour les électrons. Waqaas et al. [89] ont rapporté que les pérovskites FAPbI<sub>3</sub> et FAPbBr<sub>3</sub> présentent des mobilités de 27 ±2 et 14 ±2 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> respectivement. Tandis que les valeurs de mobilité pour le mélange halogénure dans la pérovskite FAPb(I<sub>x-1</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> sont limitées entre celles de FAPbI<sub>3</sub> et FAPbBr<sub>3</sub>. Néanmoins, pour les fractions de 0.3 à 0.5, la mobilité est autour de 5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> comme illustrée dans la **figure I.10**. Ces auteurs ont conclu que les pérovskites hybrides aux halogénures mixtes peuvent améliorer la mobilité de charge pour une utilisation des dispositifs à cellules solaires tandems. D'autre part, dans le cas de la pérovskite MASnI<sub>3</sub>, Nakita et al. [90] ont déterminé que la mobilité des électrons est d'environ 1.6 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.



**Figure I. 10:** Mobilités de porteurs de charge de la pérovskite mixte  $\text{FAPb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$  en fonction de la fraction de bromure [89].

Récemment, Rebecca et al [91], ont rapporté la variation de la mobilité des porteurs de charge de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  en fonction de la température (**figure I.11**). Comme illustrée dans la **figure I.11**, la mobilité diminue avec l'augmentation de la température sur toutes les phases. Cependant, la mobilité reste relativement élevée lors de la transition structurale (tétragonale  $\rightarrow$  cubique), c.-à-d. au-dessus de la température ambiante. De plus, une diminution progressive de la mobilité de charge (de 30 à 15  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) est bien constatée entre la température ambiante et 100 °C. La ligne rouge en pointillés sur la **figure I.11** représente la dépendance théorique de la température en fonction de la mobilité ; les valeurs expérimentales trouvées suivent bien cette dépendance théorique sans discontinuité aux transitions structurales jusqu'à une valeur de 150  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour une température de -193 °C (80 K) [9,88,91].



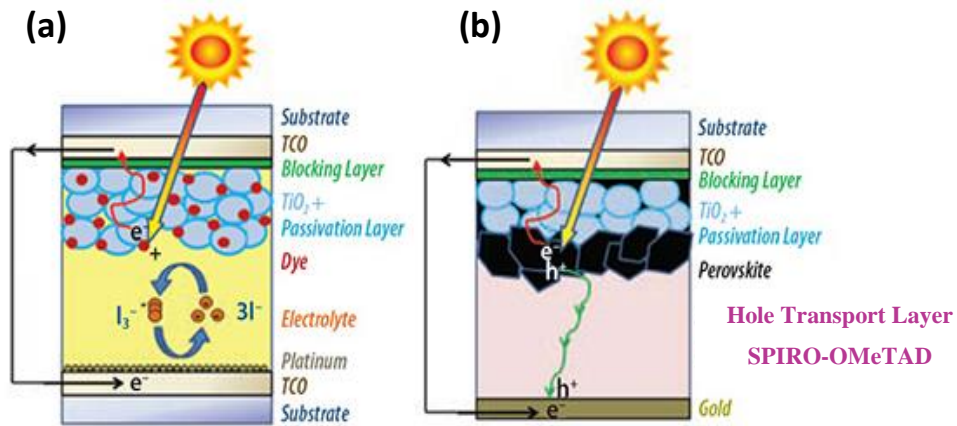
**Figure I. 11 :** La dépendance de la température avec la mobilité de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$

### I.3.5 Cellules solaires à pérovskites hybrides aux halogénures hybrides

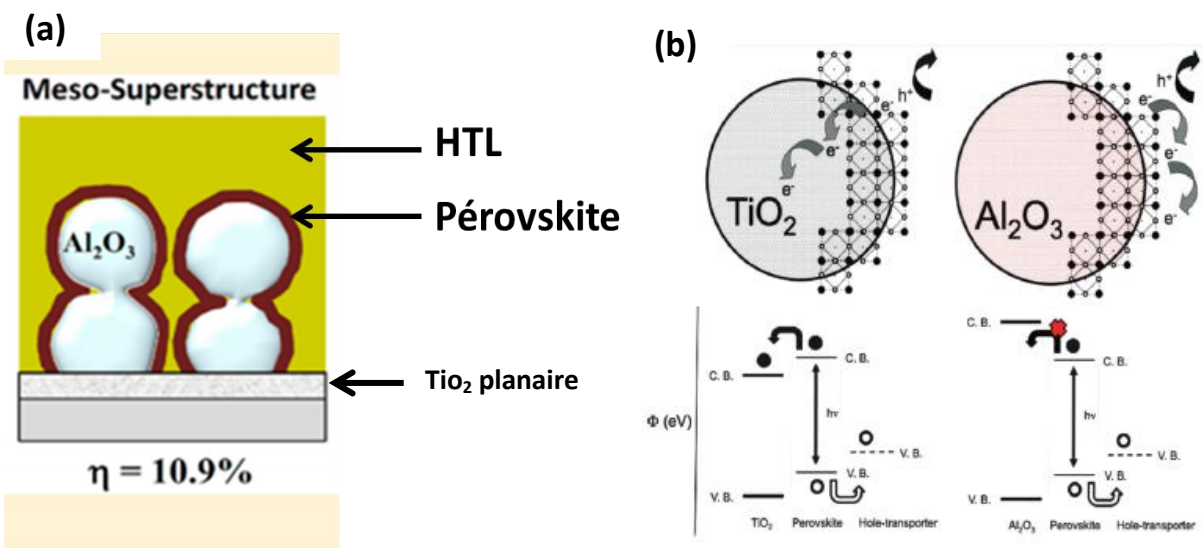
#### I.3.5.1 Evolution du rendement de la cellule solaire à pérovskite hybride

Récemment, les cellules solaires à pérovskites représentent une nouvelle classe des filières photovoltaïques conventionnelles. En 2009, Miyasaka et al. ont réalisé la première cellule solaire à pérovskite via un remplacement des colorants organiques (**figure I.12a**), habituellement utilisés comme un absorbeur dans la cellule solaire photo-électrochimique, par la couche pérovskite absorbante MAPbI<sub>3</sub> dans une cellule solaire, appelée cellule Graetzel (en anglais : Dye-sensitized solar cell) (**figure I.12b**) [92–94], qui présente un rendement de 3.9%. Par la suite, Park et al. [95]. ont produit en 2011 une cellule solaire à base de nanoparticules pérovskites; cela a permis d'atteindre une efficacité de 6.5%. Cependant, les nanoparticules de pérovskite MAPbI<sub>3</sub> sont très instables dans l'électrolyte liquide en raison de leur dissolution rapide, conduisant à une dégradation rapide des performances [93,96]. Cette dégradation a entraîné le remplacement de l'électrolyte liquide par une couche appelée SPIRO-OMeTAD, qui joue le rôle d'un transporteur solide des trous (HTL : Hole Transporter Layer) (**figure I.12b**). Par conséquent, cela a permis d'améliorer la stabilité de la cellule solaire à pérovskite avec une efficacité de 9.7%. En 2012, Snaith et al. ont observé une augmentation de quelques millivolts de  $V_{co}$  via un remplacement de la couche mésoporeuse TiO<sub>2</sub> (ETL : Electron Transporter Layer) par une couche isolante à base d'alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conduisant ainsi à une amélioration de l'efficacité de la cellule solaire à 10.9% [97]. Comme illustré dans la **figure I.13a**, cette cellule est appelée «cellule solaire méso-superstructurée», car la couche d'alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne faisait qu'agir comme une couche d'échafaudage (scaffold layer) [98]. En effet, les électrons photo-excités sont supposés être transportés à travers la fine couche de la pérovskite jusqu'à ce qu'ils soient collectés par l'électrode revêtue de TiO<sub>2</sub> planaire (**figure I.13: a et b**) [97], car les électrons ne peuvent pas être injectés dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98]. Autre succès de l'efficacité de la cellule solaire pérovskite a été rapporté par Seok et al en 2013; ils ont rapporté que l'efficacité peut atteindre 16.2% en utilisant un alliage halogénure MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (10-15% du Br) avec un poly-triarylamine (PTAA) comme un transporteur des trous [7]. À la fin du mois novembre 2014, Seok et al. ont mis au point une cellule solaire avec un rendement de 20.1%. Cette amélioration de l'efficacité a été réalisée par une combinaison de deux composants organiques à base de formamidinium (FA) et méthylammonium (MA) dans la structure pérovskite (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>x</sub> [93,99,100]. Plus récemment, le Laboratoire National des Energies Renouvelables (NREL) rapporte officiellement que l'efficacité de la cellule solaire à base de la pérovskite est de 24.2% en

avril 2019 [11][171]. La **figure I.14** présente l'évolution du rendement de la cellule solaire à pérovskite depuis 2009 et le **tableau I.4** résume les différents composants de la cellule solaire à pérovskite et leurs rendements.

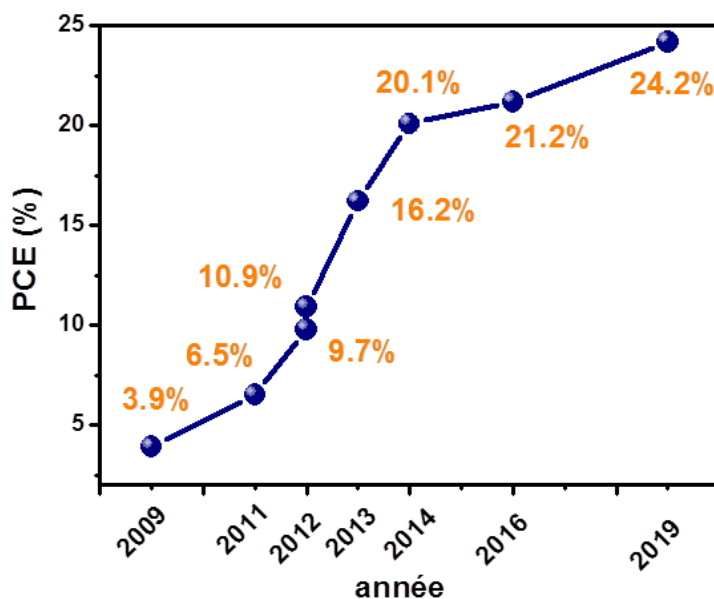


**Figure I. 12:** a) Cellule solaire à pigment photosensible (cellules Grätzel) et b) : cellule solaire pérovskite indiquant les remplacements du colorants organiques par la couche pérovskite MAPbI<sub>3</sub> et l'électrolyte liquide par la couche SPIRO-OMeTAD



**Figure I. 13 :** a) : Schéma d'une cellule solaire méso-superstructurée. b) : Schéma représentatif du transfert de charge dans une cellule solaire au TiO<sub>2</sub> sensibilisée à la pérovskite (à gauche) et une cellule solaire pérovskite à base d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à droite) [101].





**Figure I. 14** : Evolution du rendement de la cellule solaire à pérovskite hybride depuis 2009 jusqu'à 2019.

**Tableau I. 4:** Différents composants de la cellule solaire à pérovskite avec leurs rendements.

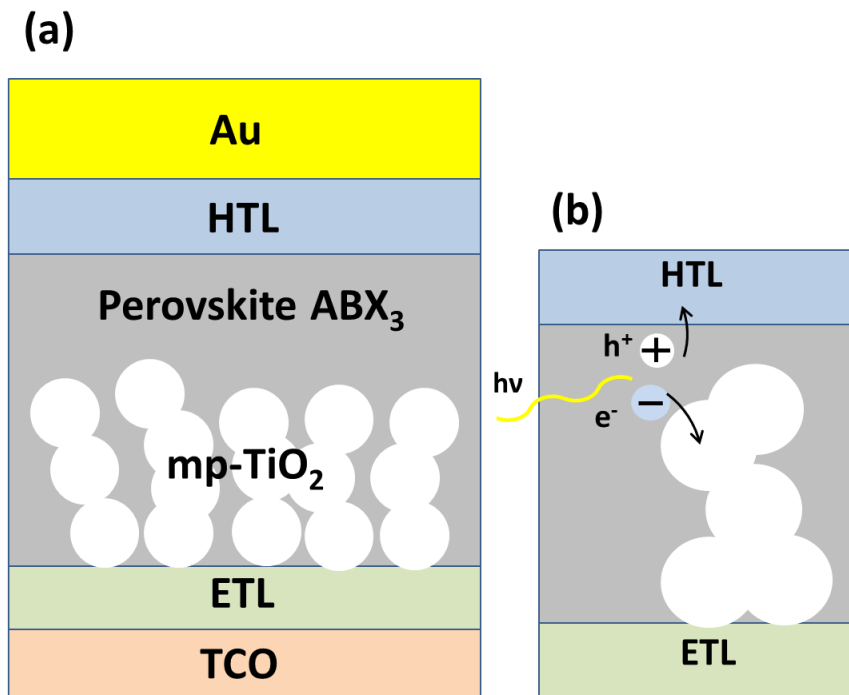
Structures de la cellule solaire à pérovskite	Année	Rendement (%)
Électrolyte liquide / MAPbI <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub>	2009	<b>3.9</b>
Électrolyte liquide / MAPbI <sub>3</sub> Nps/ TiO <sub>2</sub>	2011	<b>6.5</b>
Spero-MeOTAD / MAPbI <sub>3</sub> / mésoporeux TiO <sub>2</sub>	2012	<b>9.7</b>
Spero-MeOTAD / MAPbI <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> / mésoporeux Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2012	<b>10.9</b>
PTAA / MAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub> / mésoporeux TiO <sub>2</sub>	2013	<b>16.2</b>
PTAA / (FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>1-x</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> / mésoporeux TiO <sub>2</sub>	2014	<b>20.1</b>
P3HT/ (FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>0.95</sub> (MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub> / mésoporeux TiO <sub>2</sub>	16 Avril 2019	<b>24.2</b>

### ***1.3.5.2 Architectures de la cellule solaire à pérovskite***

Actuellement, la cellule solaire à pérovskite hybrides présente deux principales architectures : la mésoporeuse et la planaire.

Comme le montre la **figure I.15a**, la cellule solaire à structure mésoporeuse se compose généralement d'un TCO (FTO or ITO), recouvert d'une couche de transport d'électrons (ETL) à base de TiO<sub>2</sub>, d'un échafaudage mésoporeux de TiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé sur la couche compacte de TiO<sub>2</sub>, suivi de l'infiltration de la couche absorbante pérovskite. De plus, cette dernière couche supporte une couche de transport de trous (HTL), généralement à base de SPIRO-OMeTAD. Enfin, une fine couche d'or est déposée comme une électrode supérieure

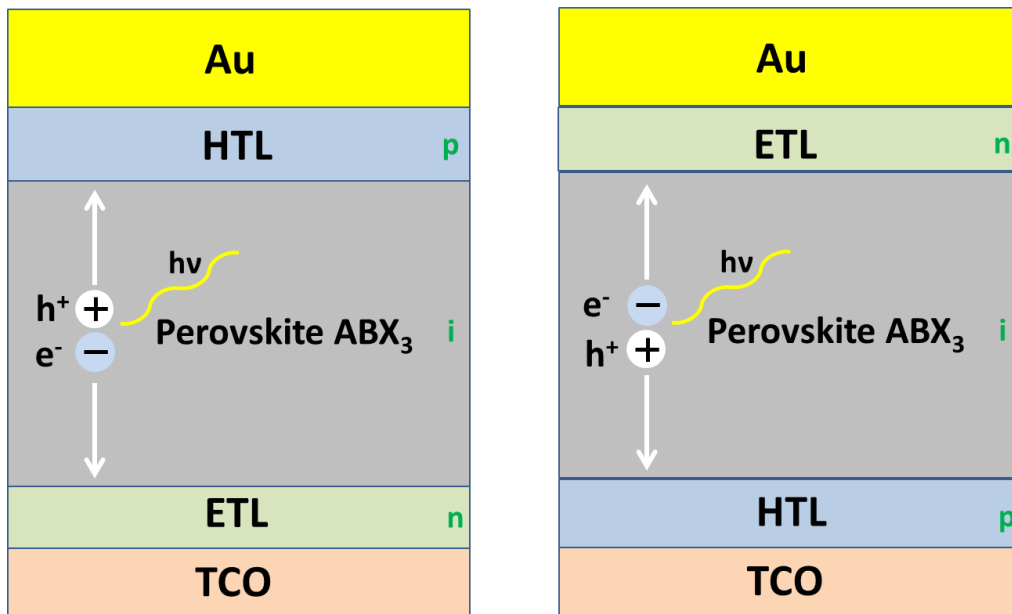
[102,8]. Dans cette structure mésoporeuse, la forme échafaudage de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  joue un rôle important dans le contrôle de la croissance et de la morphologie des cristaux pendant la formation, favorisant ainsi une bonne cristallisation de la phase pérovskite [103]. En outre, le transport des porteurs de charge est plus facile dans une structure d'échafaudage, à base de fil ou de tube, que la structure planaire (**figure I.15b**) [104]. Néanmoins, le problème majeur demeure l'élaboration des échafaudages mésoporeux qui implique un traitement thermique à haute température ( $> 450\text{ }^\circ\text{C}$ ); ce qui entraîne des coûts élevés et qui ne sera pas adéquat aux substrats flexibles [94,103]. De plus, la structure mésoporeuse ne peut pas être parfaitement homogène, ainsi une couverture de surface incomplète des cristaux de la pérovskite dans les pores ne peut pas être réalisée, ce qui conduit à une distribution non uniforme des cristaux de la pérovskite [105]. Pour résoudre ce problème, l'architecture planaire est apparue comme une solution alternative.



**Figure I. 15 :** a) Schéma d'une cellule solaire pérovskite à structure mésoporeuse b) Génération et extraction des porteurs de charge dans l'architecture mésoporeuse; l'électron photo-généré est injecté dans le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux et le trou dans le HTL.

L'architecture planaire est une configuration plane qui utilise un empilement couche par couche plat sans échafaudage mésoporeux. Cette structure peut être divisée en deux catégories : structure régulière (n-i-p) et structure inversée (p-i-n), comme illustré dans la **figure I.16**. Le (n-i-p) est composé principalement d'un TCO/ ETL / pérovskite / HTL / métal; tandis que le (p-i-n) appartient à une structure inversée; TCO / HTL / pérovskite / ETL

/ métal [94]. Récemment, plusieurs études ont montré que l'architecture planaire présente des succès considérables au niveau des performances de la cellule solaire. En 2013, Snaith et al. [106] ont rapporté que le rendement de 15% peut être réalisé pour une structure sans couche mésoporeuse par la technique de dépôt en phase vapeur. En 2018, Deying et al. [107] ont montré que le rendement dans une structure plane inversée, qui a été souvent inférieur à celui de la structure régulière en raison de la faible tension de circuit ouvert, peut atteindre 21% via l'utilisation d'une technique appelée 'A solution-processed secondary growth (SSG)'.



**Figure I. 16 :** Schéma d'une cellule solaire pérovskite à structure planaire : a) structure régulière (n-i-p) et b) structure inversée (p-i-n).

Les différents matériaux composés par une telle architecture de la cellule solaire à pérovskite ont une influence significative sur leurs performances électroniques et optiques. En revanche, le choix de ces composants de la cellule solaire à pérovskite fait intervenir plusieurs critères, tels que : le coût de matériaux, la stabilité, les propriétés optoélectroniques, la méthode de fabrication appropriée, etc. Le **tableau I.5** résume les différents composants de la cellule solaire à pérovskite hybride cités dans la littérature et leurs avantages et inconvénients.

**Tableau I. 5:** Différents composants de la cellule solaire à pérovskite rapportés dans la littérature et leurs avantages et inconvénients.

Les composants principaux	Fonction	Exemples	Avantages	Inconvénients
TCO (les films transparents conducteurs)	Transmittance de la lumière	ITO (SnO <sub>2</sub> :In)	→Une transmittance élevée dans une large gamme de longueurs d'onde	→Un faible FF et I <sub>cc</sub> par rapport à FTO [103]
	/ transport des électrons	FTO (SnO <sub>2</sub> :F)	→Très bonne conductivité électrique →Facilité de fabrication	→Fragile
ETL (La couche de transport d'électrons)	Extraction et transport des électrons	TiO <sub>2</sub> msp	→Un ETL le plus efficace [103] →Faible résistance série et bonne FF [8].	→Catalyseur de la dégradation de la pérovskite sous les UV [17] →Traitement à T>450 °C [8,18]
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→Haute résistance à l'air par rapport au TiO <sub>2</sub> [103]. →Protection de la pérovskite contre la dégradation sous les UV [108].	→Traitement thermique à haute température
		ZnO	→Matériaux non toxiques →Mobilité électronique élevée [109] →Meilleure stabilité thermique de l'interface pérovskite / ZnO [110].	→ Rendement inférieure par rapport au TiO <sub>2</sub> ou de SnO <sub>2</sub> [111] →Faible stabilité chimique dans les environnements corrosifs [112,113].
		SnO <sub>2</sub>	→Bonne protection antireflet →Mobilité et conductivité électronique élevée [114]. →Excellente stabilité sous les UV [114].	→Une synthèse qui nécessite un recuit à haute température ou une condition de vide [115]
		CdS	→Une faible température de synthèse (65 °C) par la technique CBD [117,118]. →Utilisation pour l'électronique flexible. → Une stabilité élevée [117]	→Toxicité du cadmium

<b>HTL</b> (La couche de transport de trou)	Transport des trous	Spiro-MeOTAD	→Très bonne mobilité des trous [119,103] →Faible taux de recombinaison [90]→Facilité de synthèse	→Coûteux et complexité du traitement [8]
		PTAA	→Vco et FF important [8] →Bonne conductivité [8]	→Complicité de synthèse et purification [119]
		CuSCN	→Bonne transparence [118] →Grande mobilité des trous [118] →Bonne stabilité chimique	→Faible Vco [103] →Le solvant utilisé pour leur dépôt peut dissoudre la pérovskite [120].
		PANI	→Bonne stabilité [121] →Facilité de synthèse	→Faible rendement dans une cellule solaire à pérovskite [120]
<b>La couche active</b>	Absorption de la lumière	PEDOT:PSS	→Excellente conductivité et transparence [8]. →Bonne stabilité [8].	→Faible Vco [8]
		MAPbX <sub>3</sub> (X : I, Br, Cl ou des halogénures mixtes)	→Large gamme d'absorption [83] →Mobilité de charge élevée →Coefficient d'absorption élevé [103] →Faibles taux de recombinaison des porteurs non radiatifs [83]	→L'instabilité face à : l'humidité, l'UV, la température élevée ... →Toxicité du plomb
		FAPbI <sub>3</sub>	→Un gap optique optimal de 1.48 eV [50] →Absorption des photons sur une plus large gamme de longueurs d'onde [50] →Stable à des températures de 150 °C [50]	→Faible résistance à l'humidité [122] →Toxicité du plomb
		CsPbI <sub>3</sub>	→Mobilité élevée des porteurs de charge [123] →Stable thermiquement jusqu'à leur point de fusion supérieur à 460 °C [91]	→Dégradation rapide dans l'air ambiant [123]
		MASnI <sub>3</sub>	→L'élément Sn: solution alternative pour remplacer le plomb toxique.	→Oxydation de SnI <sub>2</sub> en SnI <sub>4</sub> [7] →Difficulté de synthèse et faible rendement [103]

Couche de contact en métal	de Extraction des trous	Or	→Le métal le plus efficace dans la cellule solaire à pérovskite.	→Faible réflectivité de la lumière visible [103] →Matériau trop coûteux.
		Ag	→Bonne réflexion de la lumière [103] →Moins cher que l'or	→Formation de AgI à cause de l'humidité dans la cellule à base de MAPbI <sub>3</sub> [14] [124] →Problème de corrosion de Ag [124]
		Al	→Beaucoup moins cher que Ag [124]	→Oxydation de Al →L'interdiffusion d'atomes de Al dans la couche organique [124]

### 1.3.5.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire à pérovskite hybride

Les pérovskites hybrides ont été identifiées théoriquement et expérimentalement comme étant des matériaux ferroélectriques qui possèdent une polarisation à l'état spontané [8,70,125,126]. Le fonctionnement de l'effet photoélectrique de la cellule solaire pérovskite est basé sur trois processus : l'absorption de la lumière, la séparation et le transport des porteurs de charge.

#### *i) Absorption de la lumière*

Les photons qui viennent du soleil, atteignent la couche pérovskite à travers le verre et l'électrode transparente (TCO). La couche active à base de la pérovskite sert à absorber une fraction du spectre de rayonnement solaire. L'efficacité d'absorption dépend fortement du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) de la couche absorbante. En général, les pérovskites possèdent des coefficients d'absorptions élevés ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [45]. Une fois que les photons sont absorbés par la couche active, si  $h\nu > E_{g \text{ pérovskite}}$ , les paires électron-trou dans la pérovskite sont générées instantanément après photo-excitation. Ensuite, les porteurs de charge doivent être séparés et collectés.

#### *ii) La séparation des porteurs de charge*

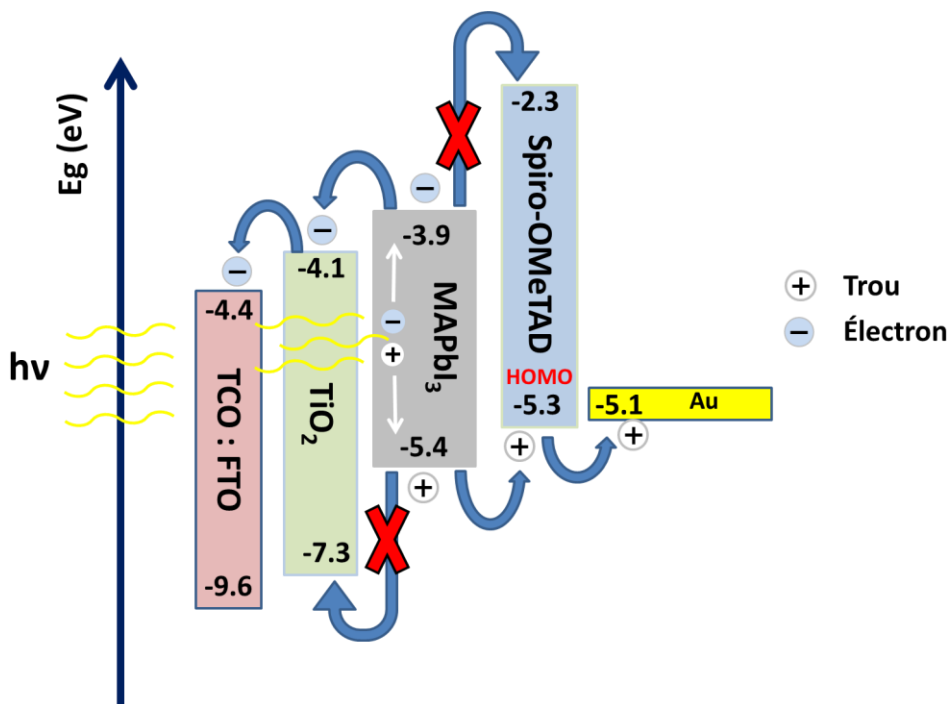
Une fois que l'électron est excité vers la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence, les porteurs de charge doivent être séparés et la recombinaison doit être évitée. Il est donc nécessaire que la pérovskite génère un champ électrique. Ce dernier est réalisé via la juxtaposition de la pérovskite entre deux couches de différentes conductivités, ETL et HTL, comme illustré dans la **figure I.16**. Par conséquent, une séparation des charges

pourrait être réalisée via ce champ électrique, ce qui entrainera le déplacement des électrons dans une direction et les trous dans l'autre.

*iii) Transport des porteurs de charge*

Après le processus de la séparation des charges, les électrons et les trous sont collectés et transportés par les couches ETL et HTL respectivement. De là, les électrons sont transportés vers l'électrode transparente (TCO) et le trou vers l'électrode métallique (Au, Al ou Ag ...). Finalement, l'électron se déplace à travers le fil conducteur reliant les deux électrodes, générant ainsi un courant électrique.

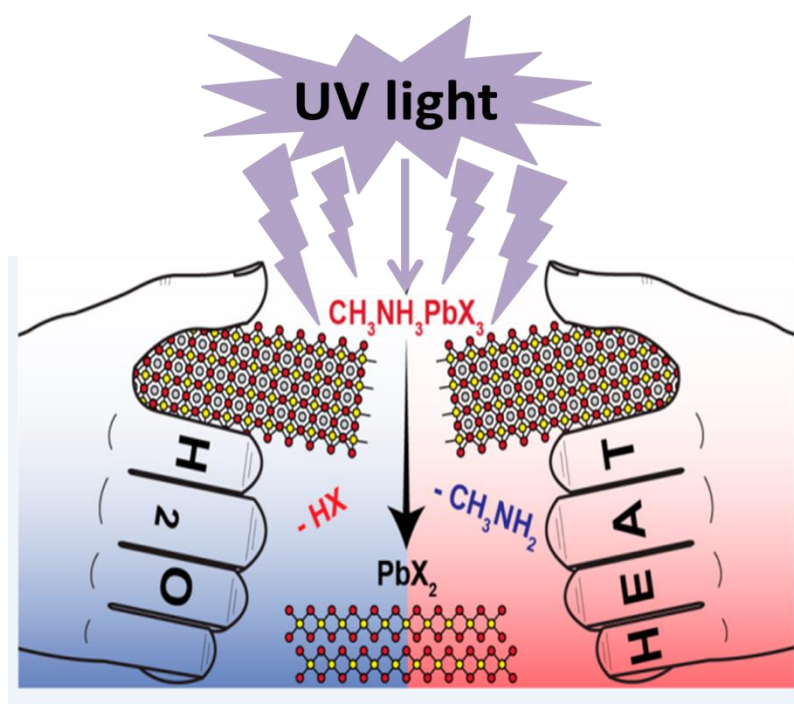
La **figure I.17** montre le principe du transport des porteurs de charge et les niveaux d'énergie dans une cellule solaire à base de FTO / TiO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3</sub> / Spiro-OMeTAD / Au. En effet, le diagramme de la bande d'énergie illustré dans la **figure I.17** montre que le niveau d'HOMO de Spiro-OMeTAD est relativement supérieur à la BV de MAPbI<sub>3</sub>, tandis que la BC de TiO<sub>2</sub> est partiellement inférieure à la BC de MAPbI<sub>3</sub>. Ceux-ci permettent d'avoir une extraction et un transport efficace des électrons et des trous dans leurs niveaux de transport respectifs, évitant ainsi toutes éventuelles recombinaisons aux interfaces (croix rouge, **figure I.17**) [40,127,128].



**Figure I. 17** : Diagramme de niveau d'énergie de la cellule solaire à pérovskite montrant le processus d'extraction et le transport des porteurs de charge.

### I.3.6 Stabilité des pérovskites hybrides aux halogénures

À la lumière des propriétés exceptionnelles et des rendements élevés connus par les cellules solaires à pérovskites hybrides, leur utilisation à long terme est entravée par leurs instabilités et leurs dégradations rapide sous différentes expositions, telles que : l'humidité [60], l'irradiation UV [83] et la température élevée [129]. Selon la littérature [122,130–134], les pérovskites les plus sensibles à la dégradation sont à base de  $ABX_3$ , telles que : (A= MA ou FA; B = Pb ou Sn et X = I ou Br). En fait, la stabilité de ces matériaux dépend fortement de l'ingénierie de la composition chimique. De plus, cette instabilité se manifeste généralement par des changements des propriétés structurales, optoélectroniques, morphologiques et colorimétriques, attribués principalement à leur décomposition en phase  $PbX_2$ , provoquant une dégradation drastique du rendement de conversion de puissance des cellules solaires à pérovskites (voir **figure I.18**) [45,108,130].



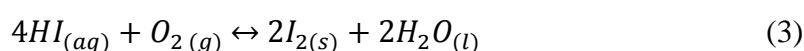
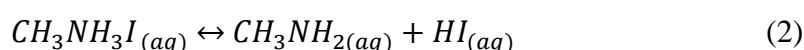
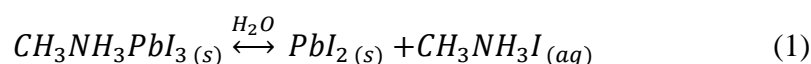
**Figure I. 18:** Schéma représentatif de la dégradation de la pérovskite  $MAPbX_3$  sous l'effet de la température élevée, humidité et la lumière UV.

Récemment, de nombreuses études ont été consacrées à la résolution des problèmes liés à la stabilité de la pérovskite qui sont considérés comme principal défi pour les futures recherches. Dans cette section nous présentons certaines approches et progrès rapportés dans la littérature sur la stabilité des pérovskites sous l'effet de : l'humidité, l'irradiation UV et la température élevée.

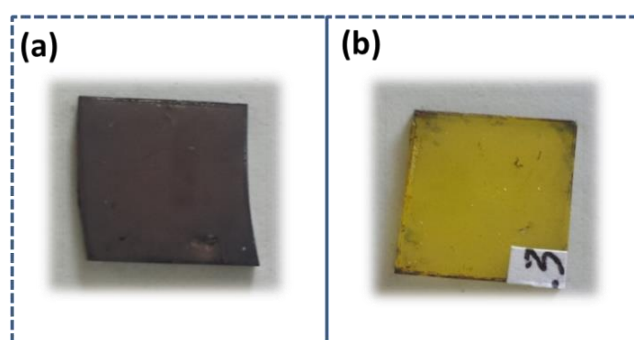


### I.3.6.1 Stabilité sous l'effet de l'humidité

Selon la littérature, parmi les pérovskites les plus sensibles à l'atmosphère humide est à base de MAPbI<sub>3</sub> [135,136]. En effet, certains travaux [60,137] ont montré que l'exposition de 20 jours sous une humidité relativement élevée (>55%) fait chuter le rendement de la cellule solaire pérovskite à base de MAPbI<sub>3</sub> d'environ 3%. La décomposition ou la dégradation de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> peut être confirmée par l'apparition d'un pic de diffraction PbI<sub>2</sub> dans le diagramme DRX. Le mécanisme de la décomposition possible de cette pérovskite est décrit selon les équations suivantes (1 à 4):



L'équation (1) montre qu'au contact de l'humidité, l'ion MA (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) est dégagé du cristal de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> en raison de sa nature hygroscopique [138,139], conduisant à une décomposition en PbI<sub>2</sub> et MAI. Ensuite, MAI peut se décomposer en méthylamine aqueuse (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) et en acide iodhydrique (HI) dans le film (équation 2). De même, HI pourrait être transformé en deux manières différentes, soit en I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O via la réaction d'oxydo-réduction en présence d'oxygène (équation 3), soit en I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> via une réaction photochimique (équation 4) induite par un rayonnement UV [8,14,43]. En fin, la décomposition totale de la pérovskite fait que la phase cristalline PbI<sub>2</sub> est l'ultime produit de la réaction [138]. La **figure I.19** présente les images de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> avant et après l'exposition sous l'humidité. En effet, la **figure I.19a** montre la couleur noir de la phase pérovskite MAPbI<sub>3</sub> (sans dégradation), tandis que la pérovskite humidifiée porte une couleur jaune, montrant la présence de la phase PbI<sub>2</sub> (dégradation), comme illustrée dans la **figure I.19b**.

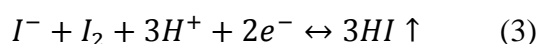
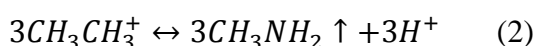


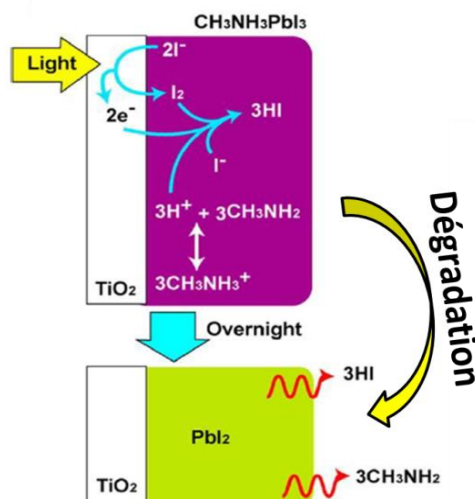
**Figure I. 19:** a) Pérovskite MAPbI<sub>3</sub> non dégradée, b) pérovskite MAPbI<sub>3</sub> dégradée en PbI<sub>2</sub>.

Récemment, plusieurs approches ont été innovées pour stabiliser la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> contre l'humidité. Zheng et al. [140] ont démontré qu'il est possible d'atteindre une stabilité efficace de la cellule solaire face à l'humidité via l'insertion d'une couche moléculaire hydrophobe pentafluorobenzène-thiol (HS-C6F5) à l'interface MAPbI<sub>3</sub> / HTL; cette couche permet d'éviter l'infiltration des molécules H<sub>2</sub>O dans la pérovskite. En 2016, Yang et al. [141] ont prouvé que les cations hydrophobes d'alkylammonium peuvent être assemblés sur la surface de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> en tant que couche efficace résistante à l'eau. Celle-ci a largement contribué à bloquer avec succès toute fuite accessible de gouttes d'eau ou de molécules H<sub>2</sub>O, conférant une protection plus efficace de la pérovskite sous une humidité relativement élevée (90 ± 5%) pendant 30 jours. Une autre voie pour prévenir la dégradation est reportée par B. Li et al. [60]. Ils ont conclu que l'incorporation des atomes de bromures dans la matrice MAPb(I<sub>x</sub>Br<sub>x-1</sub>)<sub>3</sub> peut jouer un rôle critique dans l'amélioration de la stabilité de la pérovskite contre l'humidité. Le renforcement de la stabilité est principalement attribué à une transition structurale d'une structure tétragonale à une structure cubique plus compacte et stable.

### ***1.3.6.2 Stabilité sous l'effet d'irradiation UV***

Dans une cellule solaire à base de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>, parmi les photo-anodes (ETL) les plus couramment utilisées est celle à base d'une couche compacte / mésoporeuse de TiO<sub>2</sub>. Cependant, comme indiqué par plusieurs chercheurs [43,108,142], le TiO<sub>2</sub>, à gap optique de 3.20 eV, agit comme un photocatalyseur typique pour oxyder l'eau afin de produire les radicaux hydroxyles ainsi que pour oxyder la matière organique. Certaines études [43,45], ont montré que la cellule solaire à base de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub> exposée à la lumière UV pendant 12 heures, subit une dégradation drastique dans l'interface MAPbI<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>. Cette dégradation est vraisemblablement attribuée à l'effet photocatalytique de la couche TiO<sub>2</sub> sur la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>. Ito et al. [143] ont proposé un mécanisme qui peut expliquer le processus de la dégradation de la pérovskite sous les UV. Ce mécanisme est simplifié par les équations chimiques (1 à 3) et schématisé dans la **figure I.20**.





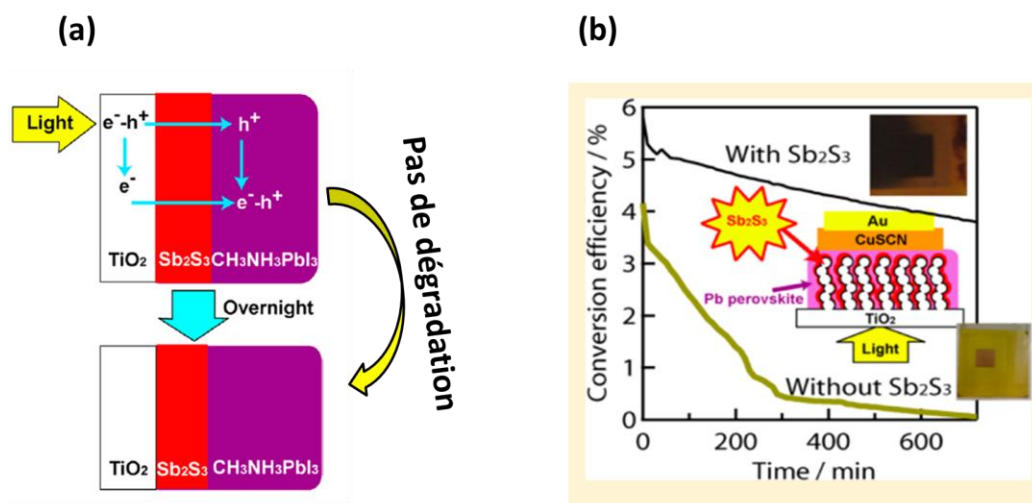
**Figure I. 20:** Schéma de la dégradation de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> sous l'effet photocatalytique de TiO<sub>2</sub> lors d'une exposition à la lumière UV

En effet, le cristal de la pérovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> est composé de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et les ions I<sup>-</sup>. Selon l'équation (1), après la photo-excitation de la couche TiO<sub>2</sub> par l'irradiation UV, une génération des trous est obtenue. Ceux-ci peuvent extraire les électrons de I<sup>-</sup> à l'interface TiO<sub>2</sub> / pérovskite, provoquant une distorsion de la structure de la pérovskite, conduisant ainsi à la formation de I<sub>2</sub> [43,143]. Bien que la constante de dissociation (pKa) pour la réaction d'hydrolyse du composant ionique de méthylammonium (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) est de 10.8, l'équilibre a tendance à se déplacer vers la gauche, mais l'élimination incessante de l'ion hydrogène accompagnée de l'évaporation du CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, en raison de sa faible température d'ébullition (17 °C) fait avancer la réaction (équation 2) [8]. Enfin, les électrons extraits à l'interface TiO<sub>2</sub> / MAPbI<sub>3</sub> peuvent retourner pour réduire I<sub>2</sub> et forment le composant volatile de HI (équation 3) [8,43]. Par conséquent, l'évaporation de CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> et HI conduit à l'apparition du composant final PbI<sub>2</sub> selon l'équation chimique suivante [143]:



Dans le but de surmonter l'instabilité UV de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> dans la cellule solaire, Ito et al. [143] ont démontré que l'insertion d'une couche bloquante à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à l'interface TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> peut limiter l'effet photocatalytique de la couche TiO<sub>2</sub> sur la pérovskite. En effet, cette couche bloquante a permis de désactiver la réaction de I<sup>-</sup> et I<sub>2</sub> à la surface de TiO<sub>2</sub>, comme le montre la **figure I.21a**. Par conséquent, l'extraction et le transport d'électrons de la couche pérovskite par le TiO<sub>2</sub> se fait parfaitement sans distorsion de la

structure pérovskite MAPbI<sub>3</sub>. La **figure I.21b** présente la variation du rendement de la cellule solaire lors de l'exposition à la lumière UV pendant 12 h (AM1.5 - 100 mW cm<sup>-2</sup>) avec et sans l'utilisation de la couche bloquante Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Utilisant cette couche, la **figure I.21b** montre clairement qu'il est possible de conserver, d'une manière significative, le rendement de la cellule solaire sous l'effet de l'irradiation UV à long terme.



**Figure I. 21:** a) Schéma de l'insertion d'une couche bloquante de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à l'interface TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>. b) Variation du rendement de la cellule solaire à pérovskite MAPbI<sub>3</sub> avec et sans l'utilisation de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pendant l'exposition UV [143].

D'autres études [45,108] ont montré que la stabilité UV peut être améliorée en ajoutant une couche de filtre UV qui permet d'absorber la lumière UV et de transmettre que de la lumière visible, empêchant ainsi efficacement les rayons UV qui atteignent le film TiO<sub>2</sub>. En outre, Snaith et al. [108] ont démontré que l'échafaudage Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être utilisé comme une solution alternative pour remplacer la mésoporeuse de TiO<sub>2</sub> afin d'atteindre une meilleure stabilité de la pérovskite à des niveaux élevés d'exposition à la lumière UV. Ainsi, parmi les objectifs de nos travaux de recherche est de démontrer la possibilité d'améliorer la stabilité aux UV de la pérovskite non l'incorporation d'une fraction optimale de bromure, ces résultats feront l'objet du chapitre IV.

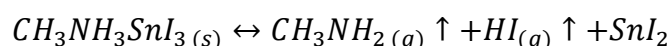
### ***1.3.6.1 Stabilité sous l'effet de la température***

Il est bien connu que l'exposition de la pérovskite aux températures élevées, peut également entraîner la dégradation de sa stabilité [14,139,144,145]. À titre d'exemple, comme il a été rapporté par Philippe [146], le recuit de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> sous vide à une température de 200 °C ou plus peut provoquer une chute des ratios de N/Pb et I/Pb à 0 et 2 respectivement. Ceci montre que la phase résultante est composée à 100% de PbI<sub>2</sub>, indiquant















ainsi que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  n'est pas stable à des températures d'ordre de 200 °C. La réaction de la décomposition suggérée par ces auteurs [14,146] est la suivante :



Par ailleurs, Zhun Yao et al. [147] ont démontré par des analyses thermogravimétriques que la pérovskite à base de  $\text{MASnI}_3$  présente une stabilité thermique supérieure à celle de  $\text{MAPbI}_3$  car il se décompose thermiquement à une température de 240 °C. Selon les travaux de Dmesso et al [148], la réaction de la décomposition de  $\text{MASnI}_3$  possible est la suivante :



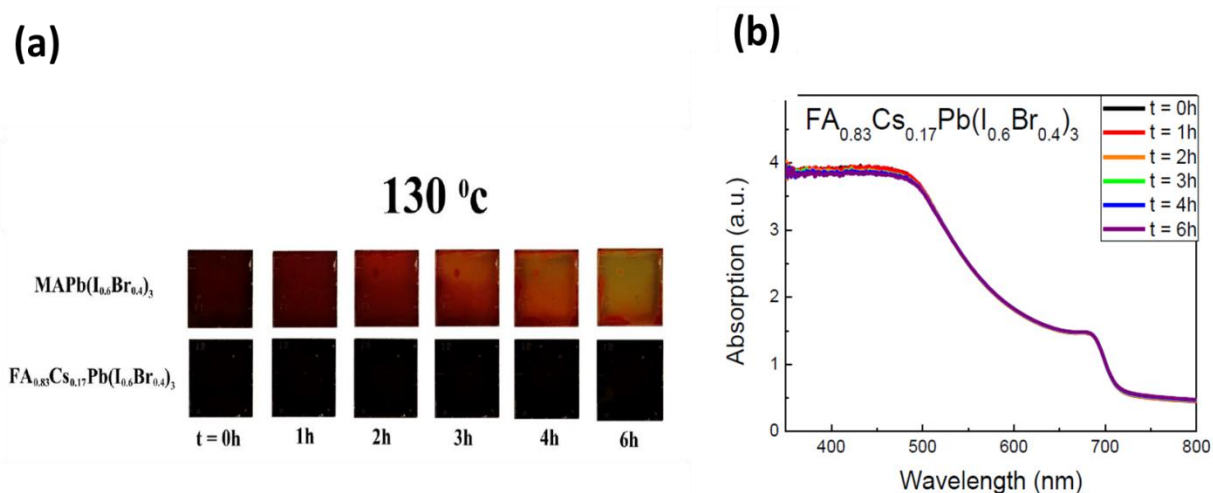
Sigalit Aharon et al. [149], ont fait une étude de l'effet de la température de recuit sur les pérovskites  $\text{FAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$ . Ils ont conclu que la température optimale pour atteindre une bonne morphologie de la pérovskite  $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$  est de 175 °C. Cependant, une dégradation de la structure avec un changement notable de la couleur de la pérovskite  $\text{FAPbI}_3$  et  $\text{MAPbI}_3$  (**figure I.22**) ont lieu à des températures de 290 °C et 230 °C respectivement. Tandis que la pérovskite  $\text{FA}_{0.5}\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$  commence à se décomposer à une température de 300 °C [150].

Temperature	100°C	150°C	180°C	200°C	230°C	260°C	290°C
$\text{FAPbI}_3$							
$\text{MAPbI}_3$							

**Figure I. 22** : Images des pérovskites  $\text{FAPbI}_3$  et  $\text{MAPbI}_3$  en fonction de la température.

Afin d'améliorer la stabilité thermique des pérovskites, plusieurs approches ont été rapportées dans la littérature. Par exemple, Atourki et al. [123] ont signalé que le composant inorganique de césium (Cs) pourrait être une alternative potentielle pour les composants organiques de méthylammonium et/ou le formamidinium pour atteindre une meilleure stabilité thermique. En effet, David et al. [151] ont montré que la pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$  révèle une dégradation rapide après 6 h de recuit à 130°. Cependant, une substitution de MA par un alliage de  $\text{Cs}_{0.17}\text{FA}_{0.83}$ , avec une fraction d'halogénure fixe, ne présente aucune dégradation ou changement de la couleur sous les mêmes conditions de traitement. Ceci est confirmé par les résultats d'absorbance optique et la couleur des échantillons, comme illustré dans les **figures I.23a** et **I.23b**. Par conséquent, les auteurs ont conclu que les atomes de

césium dans les pérovskites à base de formamidinium ou méthylammonium peuvent contribuer considérablement à l'amélioration de la stabilité thermique. Une autre étude récente [152] a montré que le dopage d'une petite quantité de 9% Cs dans la matrice  $\text{Cs}_{0.09}\text{MA}_{0.91}\text{PbI}_3$  est avantageux dont le but d'atteindre une meilleure stabilité thermique. De plus, le dopage par Cs a également amélioré les performances de la cellule solaire; telles que : le rendement à 18.1%, le  $I_{cc}$  à 22.57 mA, le  $V_{co}$  à 1.06 V et le FF à 0.76.



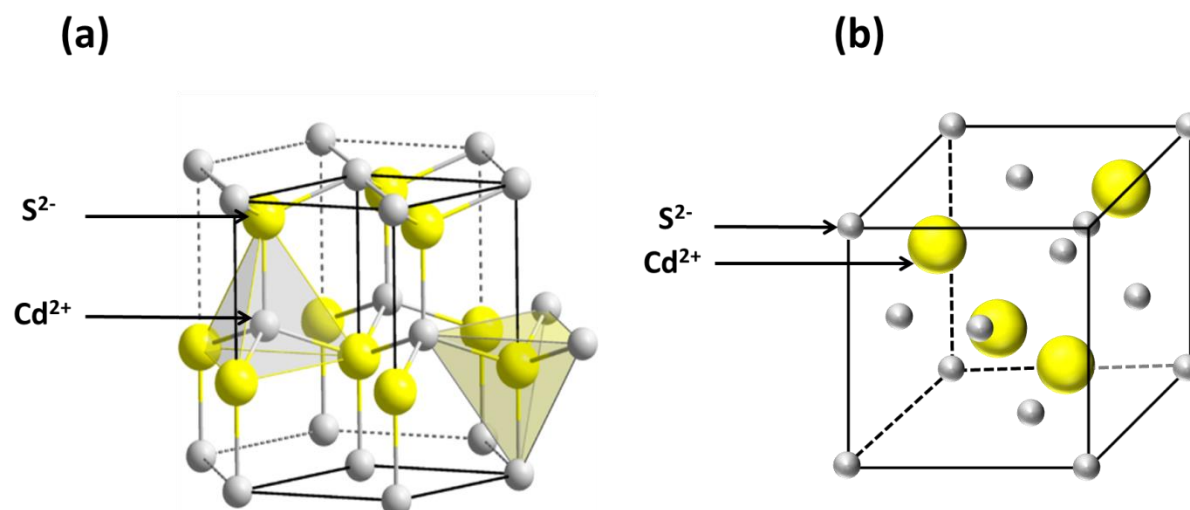
**Figure I. 23:** a) Images des pérovskites  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$  et  $\text{MAPb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$  après différentes périodes de recuit à  $130^\circ$ . b) : Spectres d'absorbances de la pérovskite  $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$  après différentes périodes de recuit à  $130^\circ\text{C}$ .

#### I.4 Le film mince CdS comme un transporteur d'électron pour la pérovskite hybride dans une cellule solaire

Les films minces de chalcogénure présentent un grand potentiel pour des applications environnementales et énergétiques en raison de leurs caractéristiques uniques et abondantes [153–155]. Parmi ces films chalcogénures, le sulfure de cadmium qui a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses propriétés optoélectroniques remarquables, notamment une large bande interdite directe (2.42 eV à température ambiante) et une grande stabilité chimique [156]. De plus, le film mince CdS est l'un des partenaires les plus appropriés pour les cellules solaires à hétérojonction en tant que couche de fenêtre lorsqu'il est associé aux couches absorbantes comme le tellure de cadmium (CdTe), le sélénium / sulfure de cuivre indium et de gallium (CIGS) [157], ou les pérovskites en tant que couche de transport d'électron [158].

### I.4.1 Propriétés structurales

Le composé CdS est un semi-conducteur de type II-VI qui possède deux formes cristallines: la forme Wurtzite (structure hexagonale) et la structure Zinc Blende (cubique). Dans les conditions standards de température et de pression, le CdS est thermodynamiquement plus stable dans la structure type wurtzite [159]. La **figure I.23** présente les deux structures cristallines du composé de CdS.



**Figure I. 24:** Structures cristallines du sulfure de cadmium : a) hexagonale, b) cubique

#### i) La structure Hexagonal (Wurtzite)

Cette structure peut être décrite comme l'interpénétration de deux sous-réseaux hexagonaux d'empilement compact dans lequel le cadmium est entouré par quatre atomes de soufre situé au sommet d'un tétraèdre et inversement (**figure I.23a**) [160]. Les paramètres de maille et les positions atomiques de cette structure sont détaillés dans le **tableau I.6** [23].

**Tableau I. 6:** Caractéristiques structurales de la structure CdS « Hexagonal (Wurtzite) ».

Composant / structure cristalline			Paramètres de la maille	Positions atomiques
CdS	sous	forme	$a=b= 4.13 \text{ \AA}^\circ$	$Cd^{2+} : (0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$
			$c=6.7157 \text{ \AA}^\circ$	$S^{2-} : (0, 0, 5/8)$ $(2/3, 1/3, 1/8)$
d'hexagonale (Wurtzite)				

## ii) La structure Cubique (Zinc blende)

La structure blende de CdS est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translétés d'un quart de la diagonale principale du cube où chaque anion  $S^{2-}$  est entouré par quatre proches voisins du cation  $Cd^{2+}$ . L'un de ces ions se situe au centre d'un tétraèdre régulier formé par l'autre. Le **tableau I.7** illustre les paramètres de maille et les positions atomiques de la structure cubique (CFC).

**Tableau I. 7:** Caractéristiques structurales de la structure CdS « Zinc Blende ».

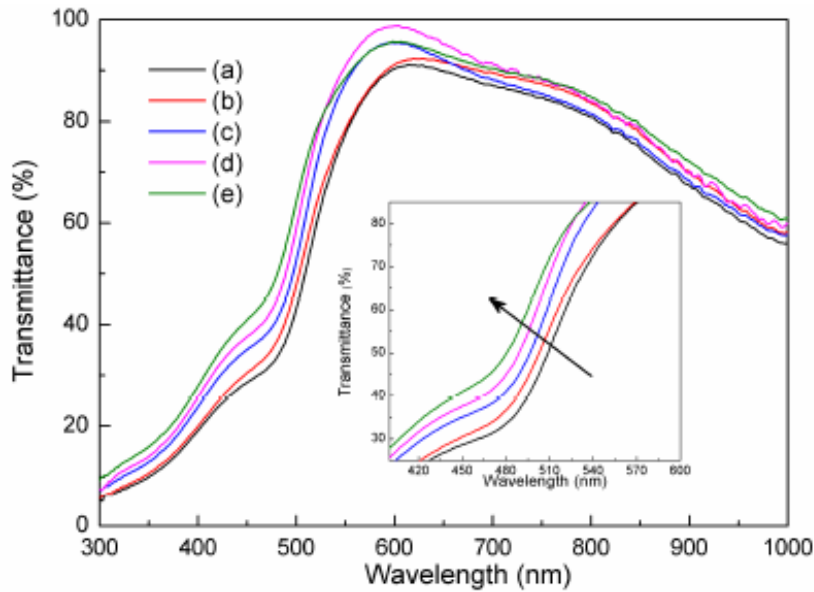
Composant / structure cristalline	Paramètres de la maille	Position atomique
CdS sous forme de cubique à faces centrées	a=b=c= 5.81 Å	$S^{2-}$ (0, 0, 0)
		(0, 1/2, 1/2)
		(1/2, 0, 1/2)
		(1/2, 1/2, 0)
		$Cd^{2+}$ (1/4, 1/4, 1/4)
		(3/4, 1/4, 3/4)
		(1/4, 3/4, 3/4)
		(3/4, 3/4, 1/4)

## I.4.2 Propriétés optiques

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur à gap direct (2.42 eV à température ambiante). Sous forme de film mince, le CdS est transparent au-dessus du niveau de l'absorption à presque 512 nm. À cette longueur d'onde, son indice de réfraction est d'environ 2.65 [159,161] et qui varie en fonction de la longueur d'onde. En effet, les propriétés optiques du film mince CdS dépendent fortement des conditions de préparation et du traitement thermique.

En vue d'améliorer son transmittance, Ligan et al [162] ont étudié les propriétés optiques des films minces de CdS en fonction de la concentration du dopant de Zn. Ils ont conclu que la transmittance des échantillons de CdS dopés par Zn est supérieure à celles du film mince de CdS pur. Le film dopé par une concentration de 2.1% de Zn présente une transmittance élevée d'environ 80% (**figure I.25**). De plus, le front d'absorption s'est décalé vers les longueurs d'ondes plus courtes avec l'augmentation de la concentration de Zn, ce qui implique une augmentation de la valeur de bande interdite optique de 2.36 à 2.45 eV.





**Figure I. 25:** Spectres de transmittances des films minces CdS avec différentes fraction du Zn : a) 0, b) 0.4, c)1.1, d) 2.1 et e) 3.4% en atome.

### I.4.3 Propriétés électriques

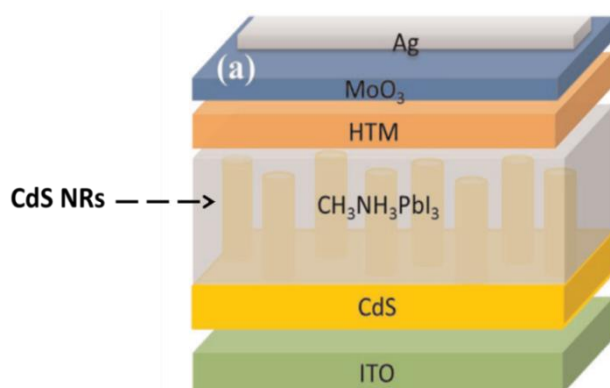
Électriquement, le CdS est un semi-conducteur intrinsèquement dopé de type n en raison de son excès d'électron. Les propriétés électriques du film mince CdS ont un rôle très important dans le fonctionnement efficace d'une cellule solaire, dans laquelle le CdS se comporte comme une couche fenêtre pour les couches absorbantes telles que: tellurure de cadmium (CdTe), cuivre sélénure / sulfure de gallium d'indium (CIGS), kesterites (CZTS) [163], ou couche de transport des électrons photo-générés par une pérovskite hybride ABX<sub>3</sub> [116,158,164].

Plusieurs études ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés électriques de CdS. Par exemple, Zhuowei et al. [165] ont montré, par des mesures de l'effet de Hall, que la résistivité peut être variée de  $1.50 \times 10^6$  à  $6.17 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  lorsque la concentration du dopant de Cu est augmentée de 0 jusqu'à 8%. De plus, la valeur de la mobilité varie de  $6.67 \times 10^1$  à  $1.15 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cependant, les mesures de résistivité électrique ont montré que CdS dopé par le Cl est d'ordre de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  selon l'étude rapporté par Sivaraman et al. [166]. En effet, pour les films CdS non dopés, la résistivité est  $2.35 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Tandis que les films CdS: Cl, les valeurs de résistivité calculées se sont avérées être égales à  $1.88 \times 10^4$ ,  $0.469 \times 10^4$ ,  $0.164 \times 10^4$  et  $0.094 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  pour les films de CdS avec des fractions du Cl de 2, 4, 6 et 8 respectivement.

#### I.4.4 Application du film mince CdS dans une cellule solaire à pérovskite hybride

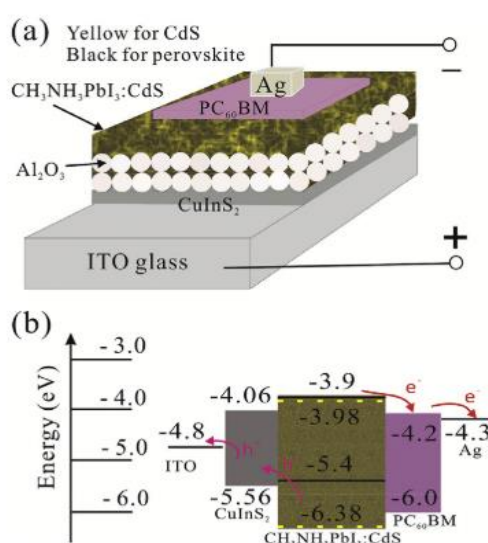
Dans le domaine de la photovoltaïque, le sulfure de cadmium est largement utilisé dans plusieurs cellules solaires à hétérojonction en tant que couche fenêtre pour les couches absorbantes telles que: tellurure de cadmium (CdTe), séléniure / sulfure de cuivre indium gallium (CIGS), kesterites (CZTS) et qui ont de bons rendements de 22.1%, 22.3% et 8.5-12.6% respectivement. Récemment, le CdS a été suggéré comme une couche de transport d'électrons pour remplacer le  $\text{TiO}_2$  compact conventionnel.

En 2014, Juarez-Perez et al.[167] sont les premiers qui ont appliqué la couche CdS comme un ETL dans une cellule solaire à pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . En effet, le rendement de conversion trouvé est autour de 1.53%, montrant un très faible rendement qui est due à la résistance série élevée ( $R_s$ ) dans l'interface CdS/  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Après un an, Zhuowei Gu et al.[168] ont rapporté une cellule solaire à architecture planaire à base de nanotiges de CdS (NRs) comme un matériau de transport d'électrons, une couche absorbante de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  et le composant organique tel que : Spiro-MeOTAD ou P3HT en tant que matériau de transport de trous, cette structure est illustrée dans la **figure I.25**. En effet, les nanotiges de CdS dans cette structure fournissent une grande surface pour une dissociation efficace des excitons et un rapide transport des électrons vers l'électrode. Néanmoins, Zhuowei Gu et al. ont appliqué un recuit thermique et un traitement à l'ozone ultraviolet (UV- Ozone) sur l'interface CdS NRs /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , dont le but d'améliorer le transfert de charge. Par conséquent, la cellule solaire présente un rendement de conversion de 3.9 et 8.36% pour l'interface qui subit un traitement thermique et un traitement UV respectivement.



**Figure I. 26 :** Configuration de la cellule solaire hybride à architecture planaire (ITO / NRs CdS /  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  / HTM /  $\text{MoO}_3$  / Ag)

En outre, Jiang Liu et al. [169] ont étudié certains sulfures métalliques qui jouent le rôle d'un transporteur d'électrons dans une cellule solaire à pérovskite. Parmi ces sulfures métalliques étudiés, le sulfure de cadmium, synthétisés par dépôt en solution à basse température, qui a permis d'atteindre une collecte efficace et une recombinaison réduite des porteurs de charge dans une structure planaire : ITO / CdS / pérovskite / spiro-OMeTAD / Au. Ainsi, atteignant une conversion de puissance maximale efficace de 11.2%. Récemment, Chong Chen et [170] al. ont montré que l'incorporation des nano-cristaux de CdS dans la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> peuvent contribuer à améliorer le transfert de charge dans les interfaces : HTL / MAPbI<sub>3</sub>: CdS, MAPbI<sub>3</sub> / CdS et MAPbI<sub>3</sub>:CdS / ETL, les couches CuInS<sub>2</sub> et PC<sub>60</sub>BM agissent respectivement en tant que HTL et ETL comme illustré dans la **figure I.26a**. Ce transfert efficace de charge est dû principalement au niveau faible de la bande de conduction (CB) de CdS par rapport à celui du MAPbI<sub>3</sub> (**figure I.26b**), qui réduit ainsi la recombinaison de charge dans les cellules. Par conséquent, la cellule solaire a présenté un rendement de conversion de puissance maximal de (16.5 ± 0,2)%, qui est plus grand de 1.47 fois que ceux rapportés par Jiang Liu et al [169].



**Figure I. 27 :** a) Schéma de la cellule solaire ITO / CuInS<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MAPbI<sub>3</sub>:CdS / PC<sub>60</sub>BM / Ag. b) Diagramme de niveau d'énergie de la cellule solaire

## I.5 Conclusion

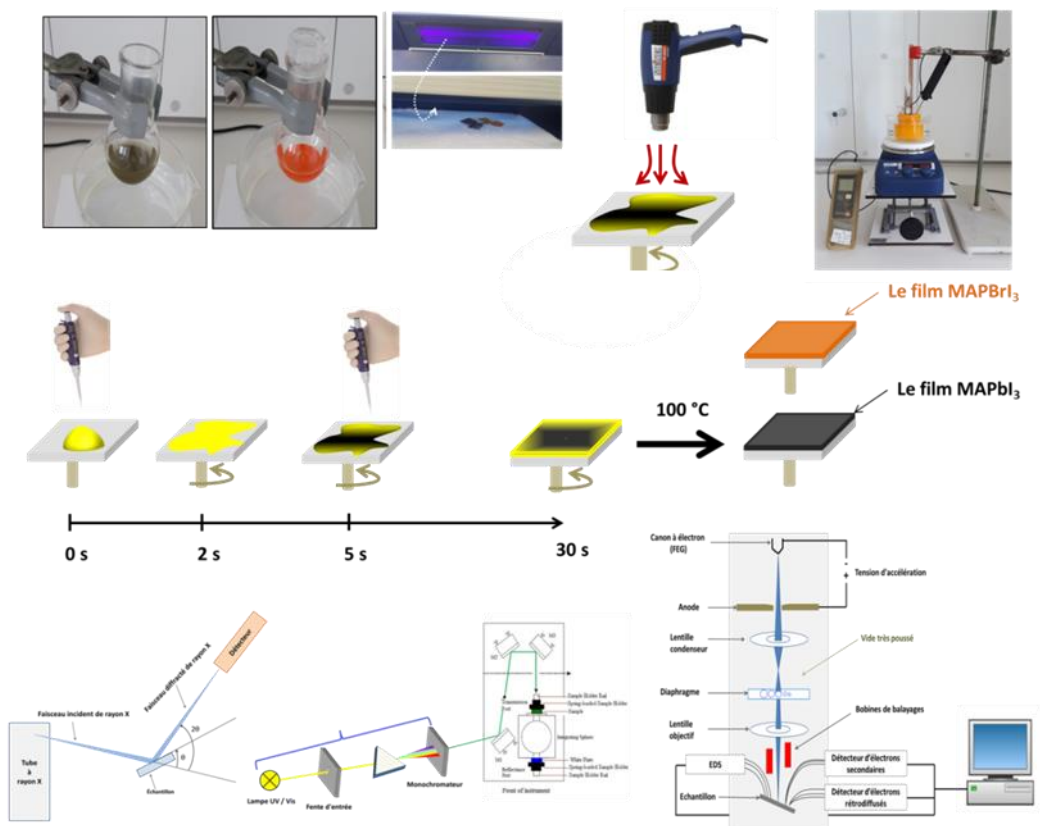
Ce premier chapitre a été consacré à la présentation de l'état de l'art d'énergie solaire photovoltaïque et plus particulièrement sur les pérovskites hybrides aux halogénures ABX<sub>3</sub> utilisées comme des couches absorbantes dans les cellules solaires. En effet, nous avons présenté d'une manière détaillée les propriétés structurales, électriques et optiques des

composants pérovskites  $ABX_3$  qui font de lui un matériau très attractif pour la photovoltaïque. Nous avons aussi vu dans cette partie que la technologie des cellules solaires à pérovskites hybrides a connu une émergence étonnante en raison de leur rapide évolution du rendement de 3.1% à 24.2% depuis 2009 jusqu'à 2019. Cela a principalement été réalisé d'une part grâce à la flexibilité chimique de ces pérovskites hybrides  $ABX_3$  qui se prêtent à une grande variété de substitutions sur tous les sites : A, B et X, qui a permis d'atteindre plusieurs configurations ayant des propriétés optoélectroniques attrayantes. D'autre part, cette rapide évolution a été réalisée grâce à différentes architectures de la cellule solaire développées, telles que : la mésoporeuse et la planaire : inversée ou régulée. Cependant, malgré cette évolution incroyable du rendement, nous avons cité dans ce chapitre certains problèmes de ces matériaux pérovskites hybrides aux halogénures liés à leur instabilité à long terme sous différentes expositions, telles que : l'humidité, l'irradiation UV et la température élevée. De plus, nous avons détaillé certaines approches développées dans la littérature sur l'amélioration de cette instabilité des pérovskites hybrides.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons détaillé les propriétés physiques du film mince à base de sulfure de cadmium. Ce semi-conducteur agit comme une couche qui permet de faire l'extraction et le transport des électrons à la place de l'oxyde de titane, habituellement utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Le CdS présente effectivement des propriétés structurales, optiques et électriques adéquates pour être utilisé en tant que ETL dans la cellule solaire à pérovskite.

# Chapitre II

## Procédures de synthèses et techniques de caractérisations



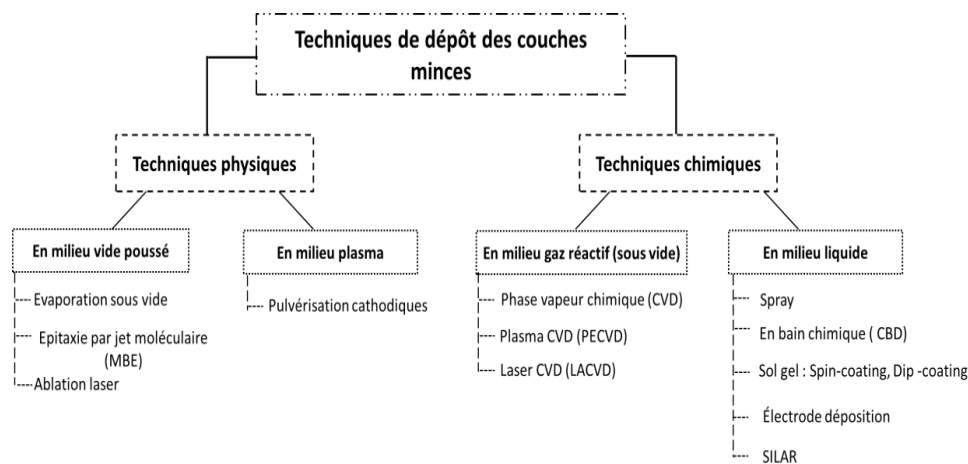
## II.1 Introduction

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour élaborer des films minces, tels que : les pérovskites, les oxydes transparents et les chalcogénures, etc. En fait, ces techniques de dépôt se classent en deux catégories :

i) les procédés chimiques qui sont basés sur des réactions chimiques dans la phase liquide ou la phase vapeur.

ii) Les procédés physiques qui impliquent des exécutions mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques pour former une couche mince de solide.

La **figure II.1** résume les différentes méthodes d'élaboration des couches minces.



**Figure II. 1** : Techniques et procédés générales de dépôt de couches mines.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques de synthèses et de caractérisations des couches minces à base de pérovskite hybrides  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) et de CdS. La première partie sera consacrée à la description des procédés de synthèses que nous avons utilisées, à savoir : le sol gel par centrifugation (spin-coating) et le dépôt dans un bain chimique (CBD) pour synthétiser les films minces de pérovskites hybrides et de CdS respectivement. Ensuite, nous allons aussi décrire les processus exécutés sur les films minces élaborés, à savoir le recuit thermique, le soufflage thermique et l'irradiant UV. La seconde partie est consacrée à l'exposition du principe et l'intérêt de différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour explorer les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films minces élaborés. En effet, les techniques de caractérisation utilisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectrophotométrie UV-Vis et la photoluminescence (PL).

## II.2 Procédures de synthèses

### II.2.1 Synthèse des couches minces des pérovskites hybrides $\text{MAPbX}_3$ (X=Br, I)

#### II.2.1.1 Préparation des substrats

Le dépôt des couches minces des pérovskites hybrides a été effectué sur des substrats en verre avec dimension de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Avant chaque dépôt, les substrats de verre ont subits à un nettoyage profond pour éliminer toute trace de graisse ou de poussière dont le but d'atteindre une bonne adhérence du dépôt sur le substrat. En effet, le procédé adopté pour le nettoyage des substrats est basé sur les étapes suivantes :

- Dégraissage par le détergent Hellmanex à 2% dissous dans l'eau, ensuite rinçage à l'eau distillée.
- Lavage dans un bain d'acétone activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Lavage dans un bain d'alcool isopropylique activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Rinçage dans un bain d'eau distillée activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Séchage sous atmosphère d'azote.

Dans ce travail, la technique spin-coating a été utilisée pour déposer les films minces de  $\text{MAPbX}_3$  (X = Br, I). Ces derniers peuvent être préparés par deux méthodes différentes :

#### II.2.1.2 Méthode de préparation directe

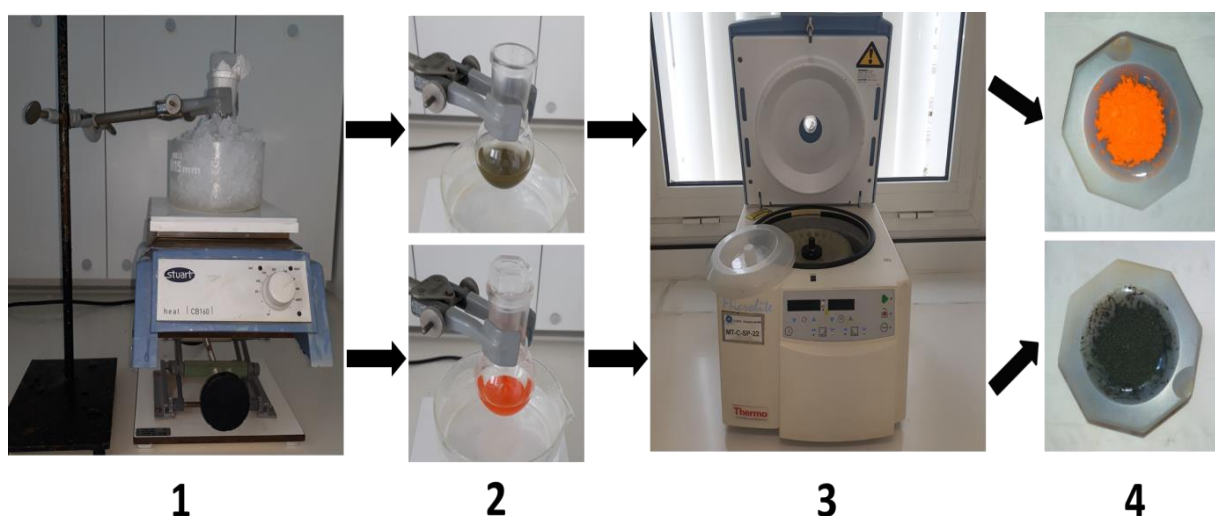
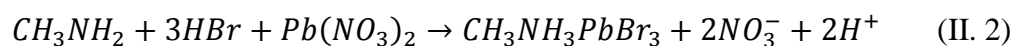
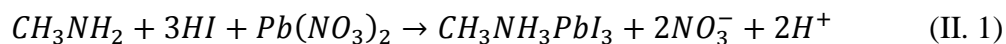
La mise en œuvre de cette méthode se décompose en trois étapes, à savoir: (i) préparation des poudres pérovskites, (ii) mise en solution de ces poudres pérovskites et (iii) dépôt des films pérovskites.

##### *i) Préparation de la poudre pérovskite $\text{MAPbX}_3$ (X = Br, I)*

Cette étape consiste tout d'abord à préparer une solution A contenant un mélange de 0.30 mole d'halogénure d'hydrogène HX (X=I ou Br) et 0.30 mole de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (33% wt. dans l'éthanol absolu) dans un ballon à fond rond à  $0^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous agitation magnétique (**figure II.2**, étape 1). Ensuite, une autre solution B contenant 0.030 mole du nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) dissous dans 50 ml d'eau distillée a été préparée. Après, les deux solutions (A et B) ont été chauffées séparément à  $85^\circ\text{C}$  dans le bain-marie, puis la solution B a été ajoutée goutte à goutte à la solution (A) sous agitation magnétique de 700 tr / min. Quelques secondes plus tard, les poudres cristallines des pérovskites ont été formées et précipitées (**figure II.2**, étape 2), de couleur noire pour la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  et de couleur orange pour la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$ . Ensuite, le surnageant liquide et la poudre

précipitée de la pérovskite sont séparés par la centrifugation (**figure II.2**, étape 3), suivi d'un lavage trois fois à l'éthanol absolu puis à l'éther-diéthylique. Enfin, les poudres pérovskites sont séchées à 60 °C sous vide dans un dessiccateur pendant une nuit (**figure II.2**, étape 4).

La formation des poudres pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  peut être décrite par les équations chimiques suivantes:



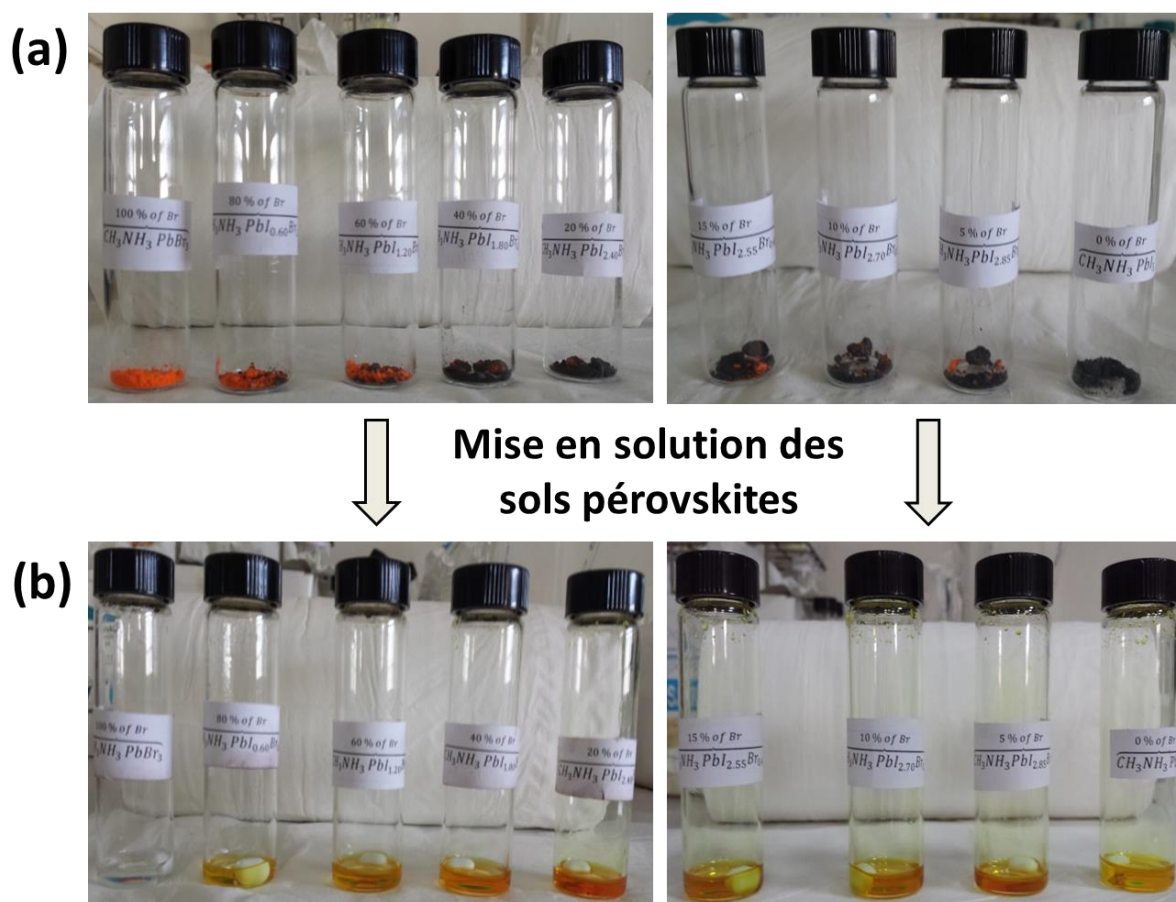
**Figure II. 2** : Préparation de la poudre pérovskite  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) : 1) mélange de  $\text{HX}$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  sous 0 °C, 2) cristallisation des poudres pérovskites :  $\text{MAPbI}_3$  (noire) et  $\text{MAPbBr}_3$  (orange), 3) filtration et nettoyage des poudres par la centrifugeuse, 4) récupération des poudres pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

### ii) Mise en solution des poudres pérovskites $\text{MAPbX}_3$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Cette étape consiste à dissoudre chaque poudre dans une solution à 45 wt% de diméthylformamide (DMF) pour préparer les deux sols pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Par ailleurs, les pérovskites mixtes basées sur la substitution d'une fraction de I par Br ( $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ) sont préparées en variant la fraction  $x$  de la quantité de matière de chaque poudre ( $\text{MAPbI}_3$  ou  $\text{MAPbBr}_3$ ) selon la réaction (II. 3). La **figure II.3a** présente les images de poudres pérovskites mixtes avec différentes fractions d'halogénures. Ensuite, pour préparer des films minces, ces poudres sont dissoutes dans chaque solution à 45 wt% de DMF (**figure II.3b**). En fin, les solutions de sols pérovskites sont agitées à la température ambiante pendant 3 h.





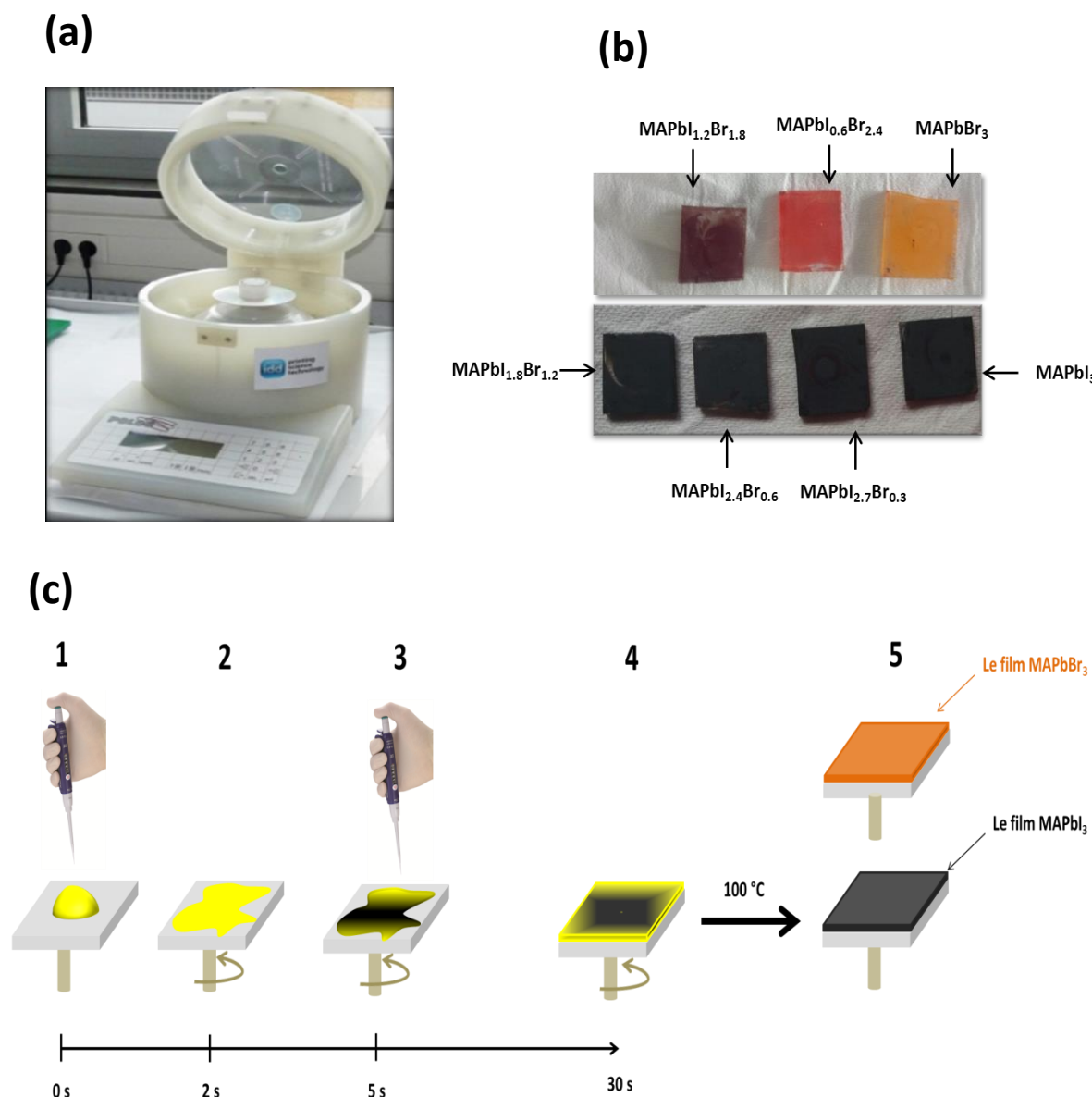


**Figure II. 3:** Mise en solution des sols pérovskites: a) poudres pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , b) sols pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

### iii) Le dépôt des films minces pérovskites $\text{MAPbX}_3$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Cette étape s'appelle aussi "Technique de dépôt en une seule étape". En effet, pour synthétiser les films minces pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ), 40  $\mu\text{L}$  du sol pérovskite sont prélevés et étalés sur le substrat en verre par le processus de spin-coating à une vitesse de rotation de 3000 tr/min pendant 30 secondes (**figure II.4c**). Après quelques secondes d'induction centrifuge, une gouttelette d'un additif organique à base du toluène a été ajoutée pour assurer la bonne cristallisation et l'homogénéité des films [171] (**figure II.4c**, étape 3). À la fin du processus d'enduction centrifuge, les films pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) se caractérisent par des couleurs allant du noir ( $\text{MAPbI}_3$ ) à l'orange ( $\text{MAPbBr}_3$ ) (**figure II.4b**). Ce changement de la couleur suggère que la formation de la phase pérovskite est réalisée pendant l'étape de spin-coating et qui est basée l'évaporation d'une grande partie du DMF. Enfin, pour améliorer leur cristallinité et leur densification, les films synthétisés ont subis à un recuit thermique à 100 °C pendant 10 min, cette étape permet également d'évaporer

complètement les traces des solvants résiduels (**figure II.4c**, étape 5). Les films pérovskites obtenus sont conservés dans un dessiccateur (HR~ 2%) pour éviter leur dégradation.



**Figure II. 4:** Dépôt et la mise en forme : a) l'appareil spin-coating, b) films minces des pérovskites MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub>, c) schéma du dépôt des films pérovskites par spin-coating en une seule étape: 1) étalement de 40 µL de sol de la pérovskite, 2) l'exécution d'enduction centrifuge à 3000 tr / min, 3) l'ajout d'une gouttelette de toluène, 4) formation d'une phase intermédiaire du film mince de la pérovskite 5) formation et cristallisation complète de la pérovskite après un recuit thermique.

### II.2.1.3 Méthode de préparation indirecte

La mise en œuvre de la méthode de la préparation indirecte se fait en trois étapes, à savoir (i) préparation des sels d'halogénure de méthylammonium, (ii) mise en solution des sols des pérovskites et (iii) dépôt des films pérovskites.

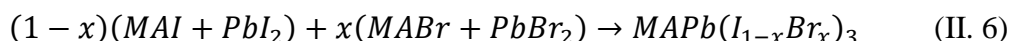
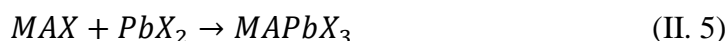
**i) Préparation des sels d'halogénure de méthylammonium MAX (X=I, Br)**

Pour synthétiser les sels d'halogénure de méthylammonium MAX ou  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  (X=I, Br), on prépare tout d'abord une solution (A) contenant un mélange de la réaction d'un ratio molaire de 1:1 de l'acide hydrohalogénure HX (X = I, Br) et de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (33% wt. dans l'éthanol absolu), comme décrit par l'équation (II.4), dans un ballon à fond rond maintenu à 0 °C pendant 30 min sous agitation magnétique. Ensuite, les sels MAX (X=I, Br) ont été récupérés en plaçant la solution (A) sur un évaporateur rotatif pour éliminer soigneusement les solvants (l'éthanol et l'eau) à 100 °C. En fin, les sels obtenus ont été lavés plusieurs fois avec de l'éthanol absolu et d'éther-diéthylique, puis séchés sous vide à 60 °C.

La formation des sels d'halogénure de méthylammonium MAX (X=I, Br) peut être décrite par l'équation suivante :

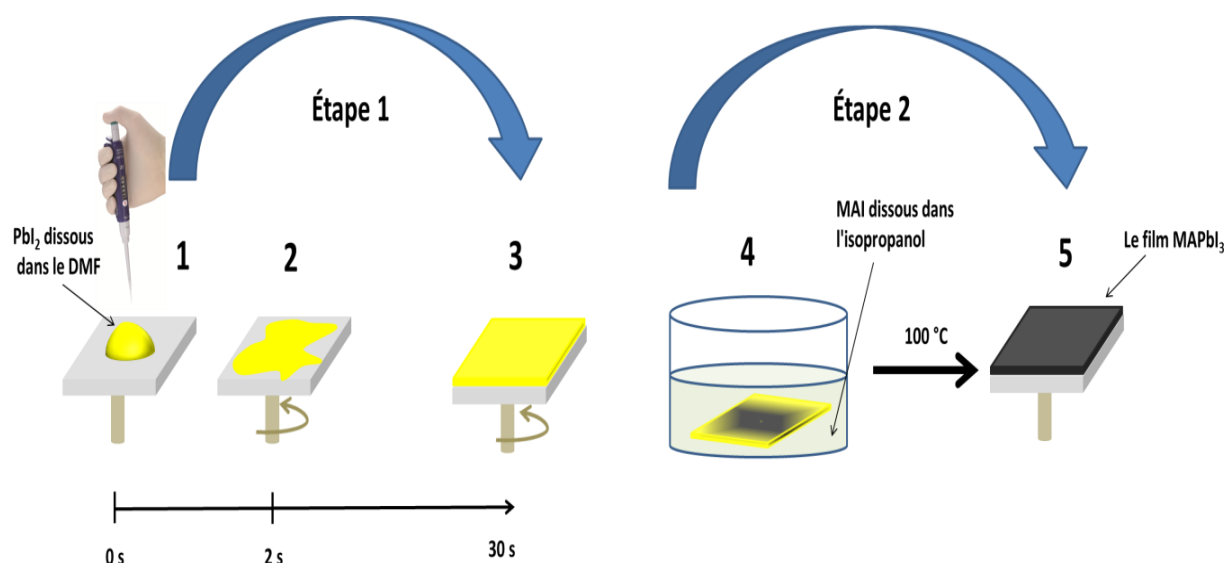
**ii) Mise en solution des sels des pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  (X = Br, I)**

La mise en solution des sels pérovskites nécessite tout d'abord les halogénures du plomb  $\text{PbX}_2$  (X=I, Br) qui sont disponibles commercialement avec une pureté de 99.999%. Ensuite, un rapport molaire de 1:1 de MAX préparé préalablement et  $\text{PbX}_2$  (X=Br,I) a été dissous dans une solution à 45 wt% de DMF, comme décrit par le équation (II.5). Cependant, la préparation des sels pérovskites mixtes  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  se fait par la variation de la fraction x de la quantité de matière de chaque MAX et  $\text{PbX}_2$  (X=I ou Br), selon la réaction (II.6), dissous dans une solution à 45 wt% de DMF. En fin, les solutions sont maintenues sous agitation magnétique pendant 30 min.

**iii) Le dépôt des films minces pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  (X = Br, I)**

L'étape de dépôt et la mise en forme des films minces pérovskites  $\text{MAPbX}_3$  peut être réalisée en se basant sur la procédure expliquée dans le paragraphe précédent, nommée "Technique de dépôt en une seule étape". Néanmoins, il existe une autre voie pour synthétiser les films pérovskites  $\text{MAPbX}_3$ , appelée "Technique de dépôt en deux étapes". Cette technique consiste en premier lieu à déposer 40  $\mu\text{L}$  de la solution de  $\text{PbI}_2$  dissous dans le DMF à 70 °C sur le substrat. En deuxième lieu, la couche  $\text{PbI}_2$  formée est immergée dans une solution de MAX dissous dans l'isopropanol. En fin, le film pérovskite a été recuit à une température de 100 °C pendant 30 min pour faire évaporer les solvants résiduels.

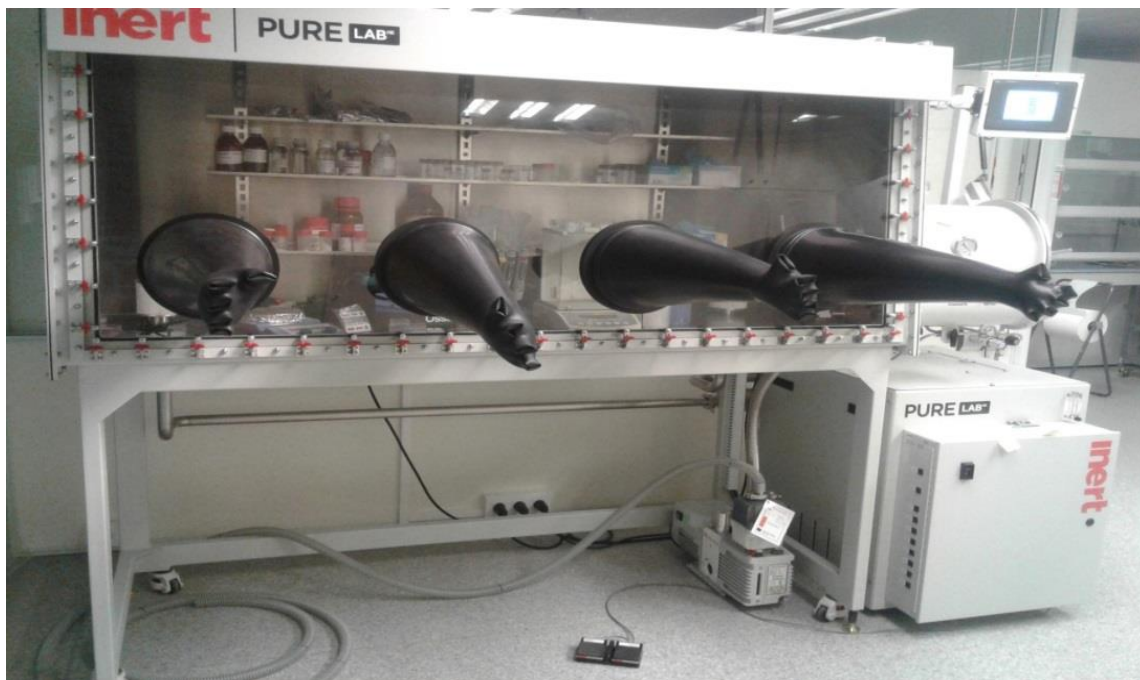
La **figure II.5** illustre le cycle de formation de la couche pérovskite par cette technique de dépôt en deux étapes.



**Figure II. 5:** Schéma du dépôt des films pérovskites par spin-coating en deux étapes: 1) étalement de 40  $\mu\text{L}$  de la solution de  $\text{PbI}_2$ , 2) l'exécution d'enduction centrifuge à 2500 tr / min, 3) formation de la couche  $\text{PbI}_2$ , 4) immersion du film  $\text{PbI}_2$  dans une solution de MAX dissous dans l'isopropanol 5) formation et cristallisation complète de la pérovskite après un recuit thermique.

- **Remarque**

Notre étude a été focalisée seulement sur la synthèse des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$  qui sont relativement stables durant leurs croissances à l'air ambiant (HR~ 50%). Cependant, il existe plusieurs pérovskites qui sont extrêmement difficile à synthétiser à l'air ambiant, telles que :  $\text{MASnI}_3$ ,  $\text{MAGeI}_3$ ,  $\text{MASrI}_3$ ,  $\text{CsPbI}_3$ , etc, à cause de leurs rapide dégradation sous l'effet de l'humidité et de l'oxygène. En effet, la synthèse de ces pérovskites doit être effectuée dans une enceinte étanche qui permet des manipulations dans une atmosphère particulière. Cette enceinte est appelée généralement « une boîte à gants », atmosphère contrôlée : argon ou azote, qui a pour but d'éviter toute contamination d'eau ou d'oxygène sur les pérovskites durant leurs formations par spin-coating. La **figure II.6** illustre une image de la boîte à gants.



**Figure II. 6** : Boite à gants avec 2ppm d'O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, (contrôle de l'atmosphère : argon ou azote), pour la synthèse des pérovskites instables à l'air ambiant.

## II.2.2 Synthèse des couches minces de CdS

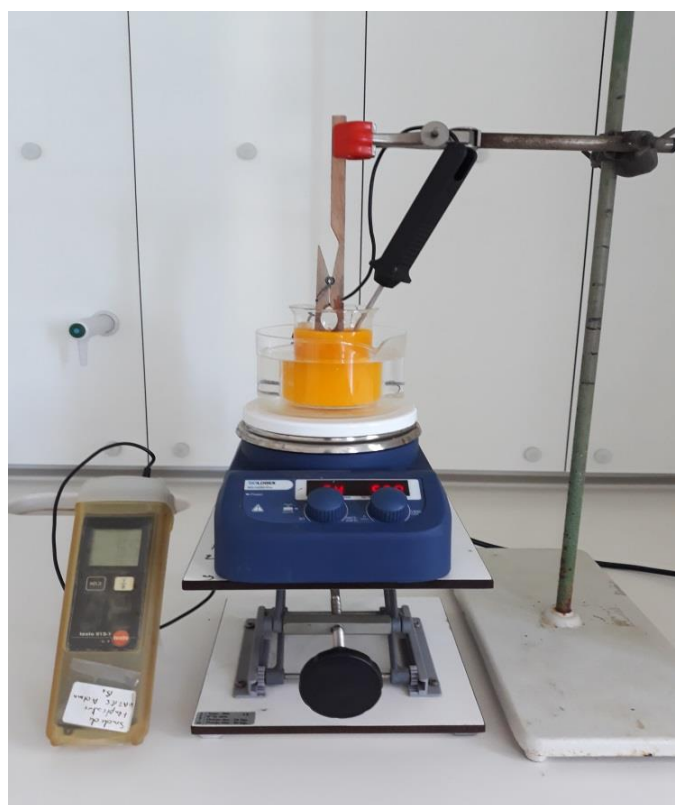
### II.2.2.1 Préparation des substrats

Le dépôt des couches minces de CdS a été effectué sur différents types de substrats, à savoir : le verre, le film flexible en plastique et le polymère à base de polyéthylène basse densité (PE-LD); les dimensions des substrats ont été 20\*15 mm<sup>2</sup>. Avant le dépôt, les substrats de verre ont été nettoyés comme suit :

- Nettoyage dans un bain d'acétone activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Nettoyage dans un bain d'éthanol activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Rinçage dans un bain d'eau distillée activé aux ultrasons pendant 10 min.
- Séchage sous atmosphère azote.

### II.2.2.2 Conditions expérimentales (dispositif expérimental)

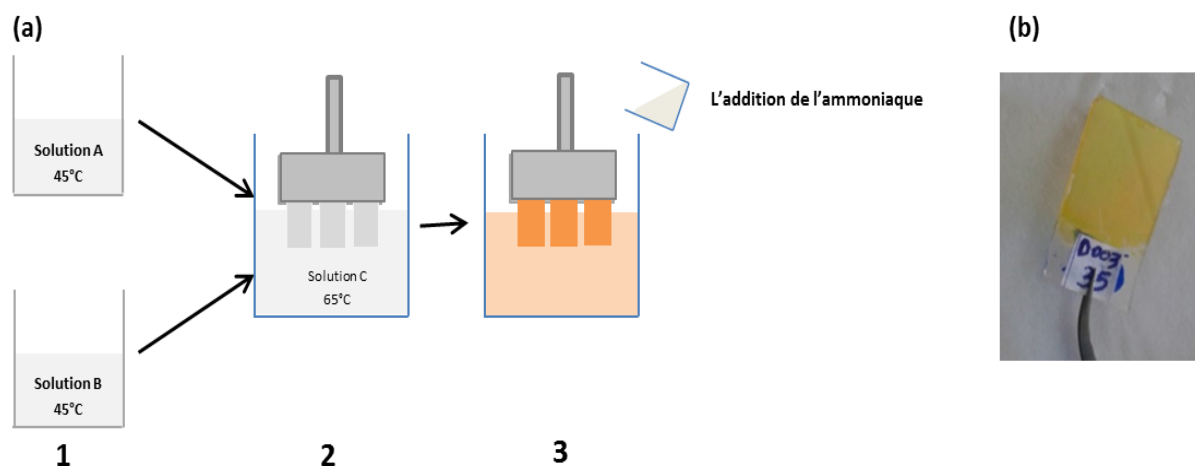
Dans cette étude, la technique de dépôt dans un bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition) a été adoptée pour préparer les couches minces de CdS. Le choix de la technique CBD repose sur le fait qu'elle est économique, simple et appropriée pour le dépôt sur les grandes surfaces et sur des substrats de géométries différentes. La **figure II.7** présente une image du montage de la technique CBD.



**Figure II. 7 :** Montage de la technique CBD.

Les films minces CdS envisagés dans cette étude ont été élaborés à travers une réaction hétérogène dans un bain chimique, appelé aussi technique CBD. En effet, pour synthétiser ces films, deux solutions nommées A et B ont été premièrement préparées séparément (**figure II.8a**, étape 1). La solution A, considérée comme une source de cadmium, est obtenue en mélangeant  $10^{-2}$  M de  $\text{CdCl}_2$  et  $3.6 \times 10^{-2}$  M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , tandis que la solution B, considérée comme source de soufre, est un mélange de  $1.7 \times 10^{-2}$  de  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  et  $3.6 \times 10^{-2}$  M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En réalité, les deux mélanges (A et B) ont été préparés dans un solvant d'eau à une température ambiante. Deuxièmement, les deux solutions ont été chauffées indépendamment dans un bain d'eau à  $45^\circ\text{C}$  jusqu'à ce qu'elles deviennent transparentes, puis mélangées sous agitation magnétique (300 à 400 tr/min) pour obtenir un autre mélange, nommé solution C. Troisièmement, les substrats ont été immergés verticalement dans la solution C à l'aide d'un support en plexiglas. Il est nécessaire de noter que dans la particularité de notre méthode de dépôt consiste à stabiliser la température du bain chimique (solution C) et des substrats immergés à une valeur appropriée ( $65^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ) (**figure II.8a**, étape 2), puis l'ammoniac a été ajouté goutte à goutte afin de maintenir le pH à environ 10 (**figure II.8a**, étape 3). Juste après, la couleur de la solution passe de transparent à l'orange, indiquant le début de

croissance de la phase CdS. Après un temps de dépôt approprié, le premier cycle a été réalisé avec succès. Le passage successif des cycles (répétitions) a été effectué dans les mêmes conditions que le premier cycle. Il convient de noter qu'entre deux passages successifs des cycles, les films ne subissent aucun traitement thermique de pyrolyse ou post-traitement, mais sont simplement soumis à un traitement par ultrasons pour éliminer les particules de CdS faiblement adhérentes à leur surface. Finalement, les films obtenus ont été séchés à l'air (**figure II.8b**).



**Figure II. 8 :** a) Schéma de dépôt des films CdS par la technique CBD: 1) préparation des solutions A et B, 2) l'immersion des substrats dans la solution C sous une  $T (^{\circ}\text{C}) = 65^{\circ}\text{C}$ , c) formation du film mince CdS après l'addition de l'ammoniaque. b) exemple de film mince CdS.

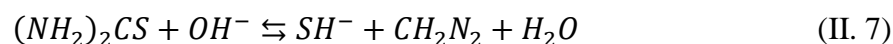
Dans le dépôt en bain chimique, l'ammoniac est un agent complexant qui contrôle la libération de métal ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et de soufre ( $\text{S}^{2-}$ ) dans la solution alcaline. Le mécanisme de la croissance de CdS peut être résumé par les réactions chimiques suivantes [2-3]:

- 1) Equilibre de décomposition du complexe amino-cadmium:

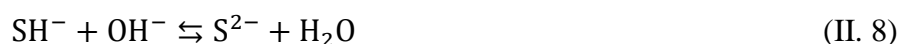


La formation de  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  empêche la précipitation de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

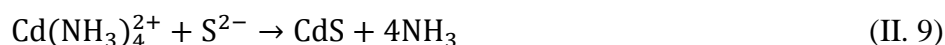
- 2) Hydrolyse de la Thiourée en milieu alcalin:



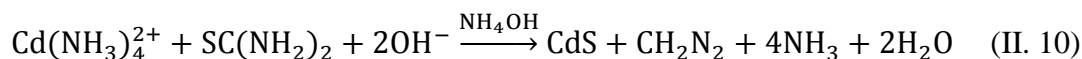
Où les ions  $\text{SH}^-$  sont en équilibre avec de l'eau et donnent les ions  $\text{S}^{2-}$  selon l'équation suivante :



- 3) Formation du sulfure de cadmium:



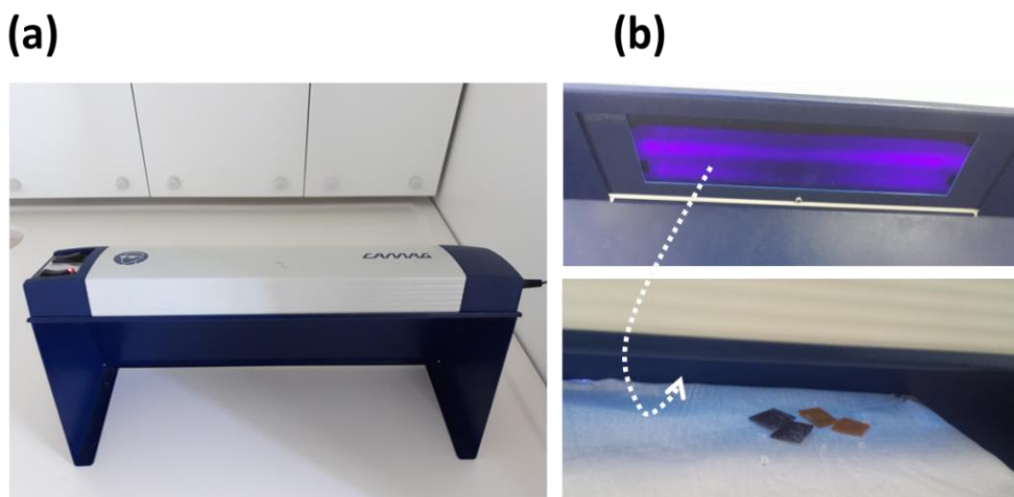
La réaction globale de la formation de CdS est résumée comme suit:



## II.3 Procédures d'irradiation UV, soufflage thermique et recuit thermique exécutés sur les films synthétisés

### II.3.1 Irradiation UV exécutée sur les films minces pérovskites $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Le processus d'irradiation UV exécuté sur les pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  a été effectué dont le but d'étudier le rôle de l'incorporation de bromes dans la matrice pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  exposée sous l'irradiation UV. Les résultats de cette étude feront l'objet du chapitre III (partie A.3). En effet, l'irradiation UV a été réalisée à l'aide d'une lampe UV CAMAG 4 à une longueur d'onde fixe de 392 nm avec une intensité d'environ  $350 \text{ mWcm}^{-2}$  (**figure II.9a et b**). Il convient de noter que la lumière UV (aux longueurs d'onde moins de 400 nm) ne représente que  $4.61 \text{ mWcm}^{-2}$  dans les conditions STC : AM1.5, irradiation solaire de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  et une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [45,108]. Par conséquent, l'intensité du dispositif à rayons UV utilisée dans notre étude est 70 fois supérieure que celle de l'irradiation solaire UV. Le processus d'irradiation UV a été effectué dans une température ambiante et une humidité d'environ 5%.

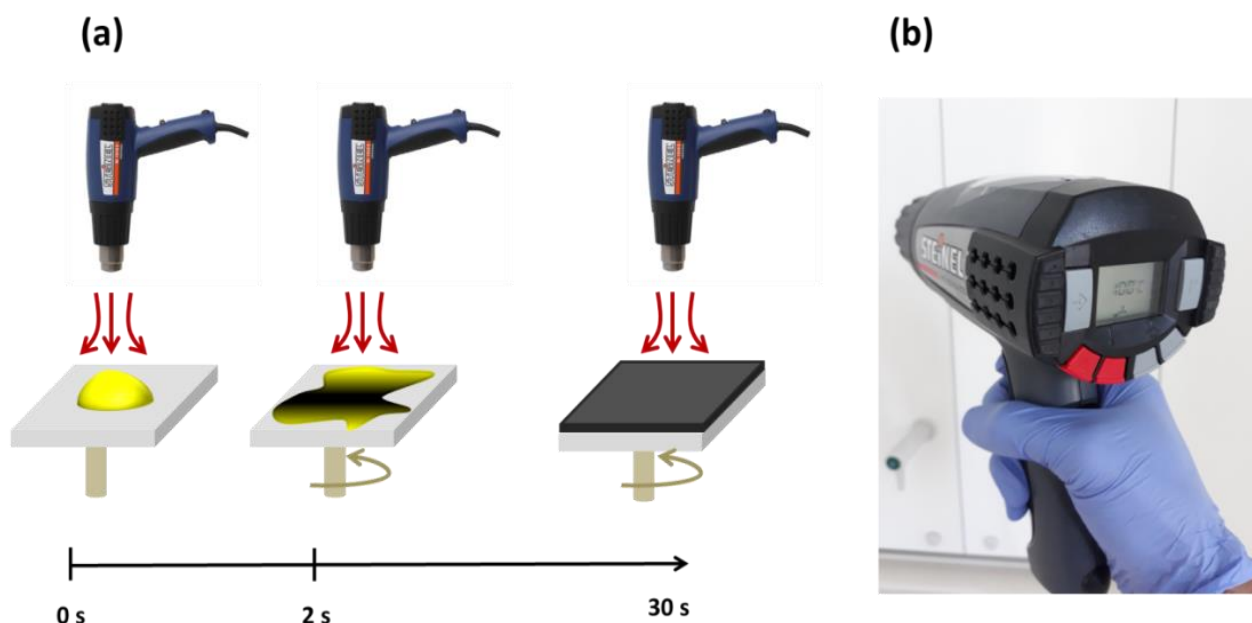


**Figure II. 9 :** Irradiation UV : a) appareil d'irradiation UV « UV CAMAG 4 », b) exposition des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  sous irradiation UV.



### II.3.2 Soufflage thermique exécuté durant la croissance des pérovskites MAPbI<sub>3</sub>

L'étude de l'effet du soufflage thermique exécuté à différentes températures au cours de la croissance des films pérovskites MAPbI<sub>3</sub> par la technique spin-coating a pour objectif de contrôler la compacité de la pérovskite (**figure II.10a**). Les résultats de cette étude feront l'objet du chapitre III (partie A.4). En effet, le soufflage thermique durant le processus du spin a été réalisé à l'aide d'un pistolet thermique STEINEL Electronic «HG 2310 LCD» à un débit de 3,6 cfm (~ 101.91 l / min) (**figure II.10b**).



**Figure II. 10:** Processus du soufflage thermique durant le dépôt : a) schéma de dépôt des pérovskites par spin-coating MAPbI<sub>3</sub> sous un soufflage thermique, b) pistolet thermique STEINEL Electronic «HG 2310 LCD».

### II.3.3 Recuit thermique des films minces de CdS

L'étude de recuit thermique effectuée sur certains films minces de CdS a pour but de montrer la possibilité de l'inutile de l'étape de recuit thermique, ces résultats de cette étude feront l'objet du chapitre III (partie B.2). En effet, les films ont été recuits sous 100, 250, 400 et 550 °C pendant une heure sous atmosphère d'air. Le recuit a été effectué dans un four de marque VULCAN 3-5501. La **figure II.11** montre une image du four utilisé.

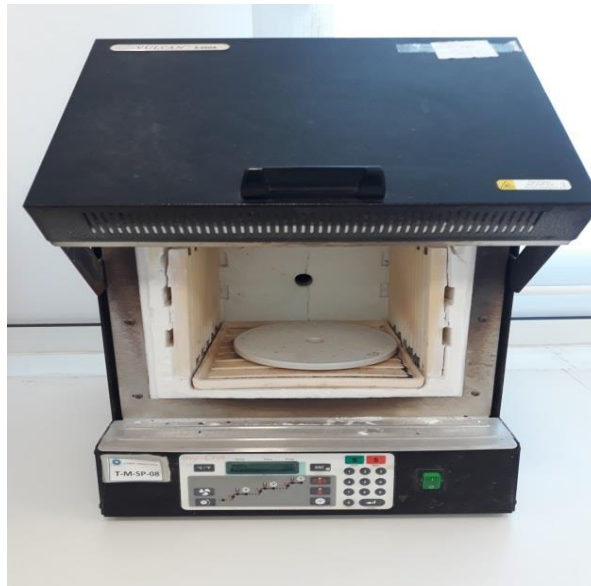


Figure II. 11: Four pour le recuit des films minces de CdS.

## II.4 Techniques de caractérisations

### II.4.1 Diffraction des rayons X

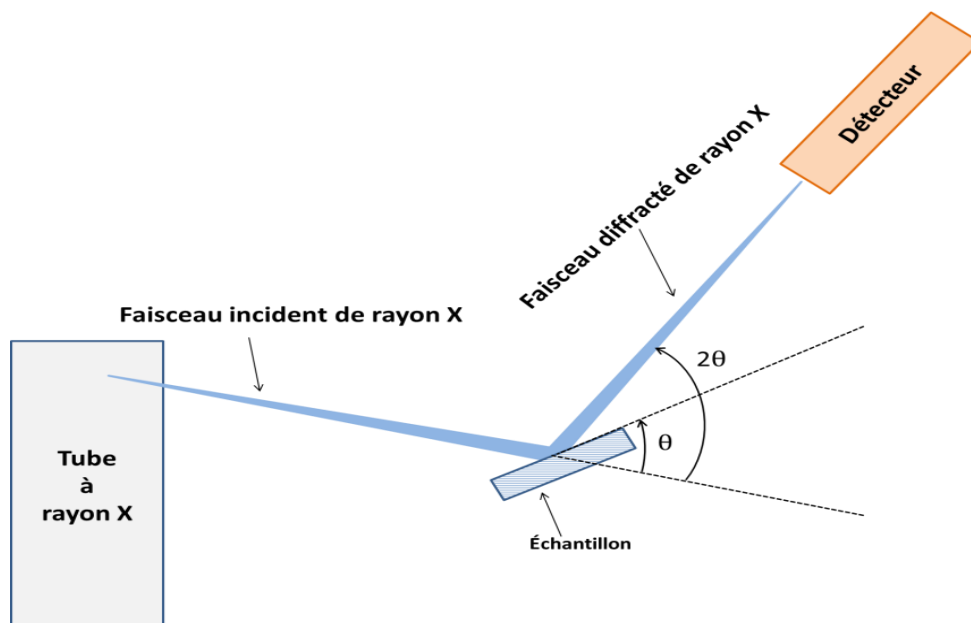


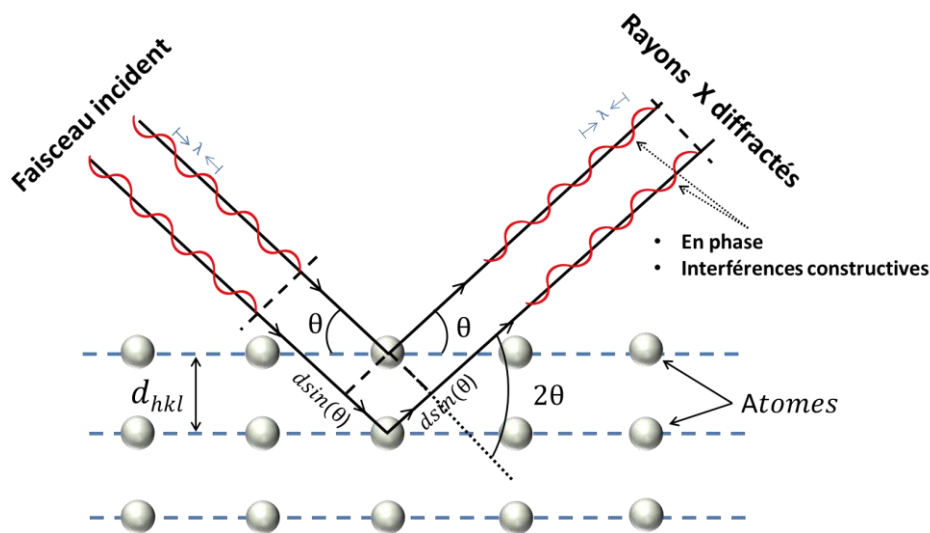
Figure II. 12: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

La diffraction des rayons X, X-Ray Diffraction en anglais (XRD), est une technique d'analyse utilisée pour étudier la structure cristallographique d'un matériau : degré de la cristallinité, les orientations des cristallites, les paramètres de maille de la structure cristalline.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon déposé sur un porte échantillon plan qui fait un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident, comme le montre la **figure II.12**. Ce faisceau de rayons X sera diffusé dans toutes les directions par les atomes composants l'échantillon. En effet, les rayons diffusés vont être interférés alternativement d'une façon constructive et destructive en fonction de l'angle  $2\theta$ . La condition d'interférence constructive des rayons diffusés se produit quand elles ont une différence de phase de  $n\lambda$  ( $n$  est un entier), appelée «en phase». Tandis que la condition d'interférence destructive se produit quand les rayons ont une différence de phase de  $n\lambda / 2$ , appelée «complètement déphasée». En plus, comme illustré dans la **figure II.13**, on peut observer des pics de diffraction dans certaines directions spécifiques lorsque la différence de marche entre deux rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à un nombre entier  $n$  de longueur d'onde  $\lambda$ . Ceci conduit à la loi de Bragg qui s'écrit :

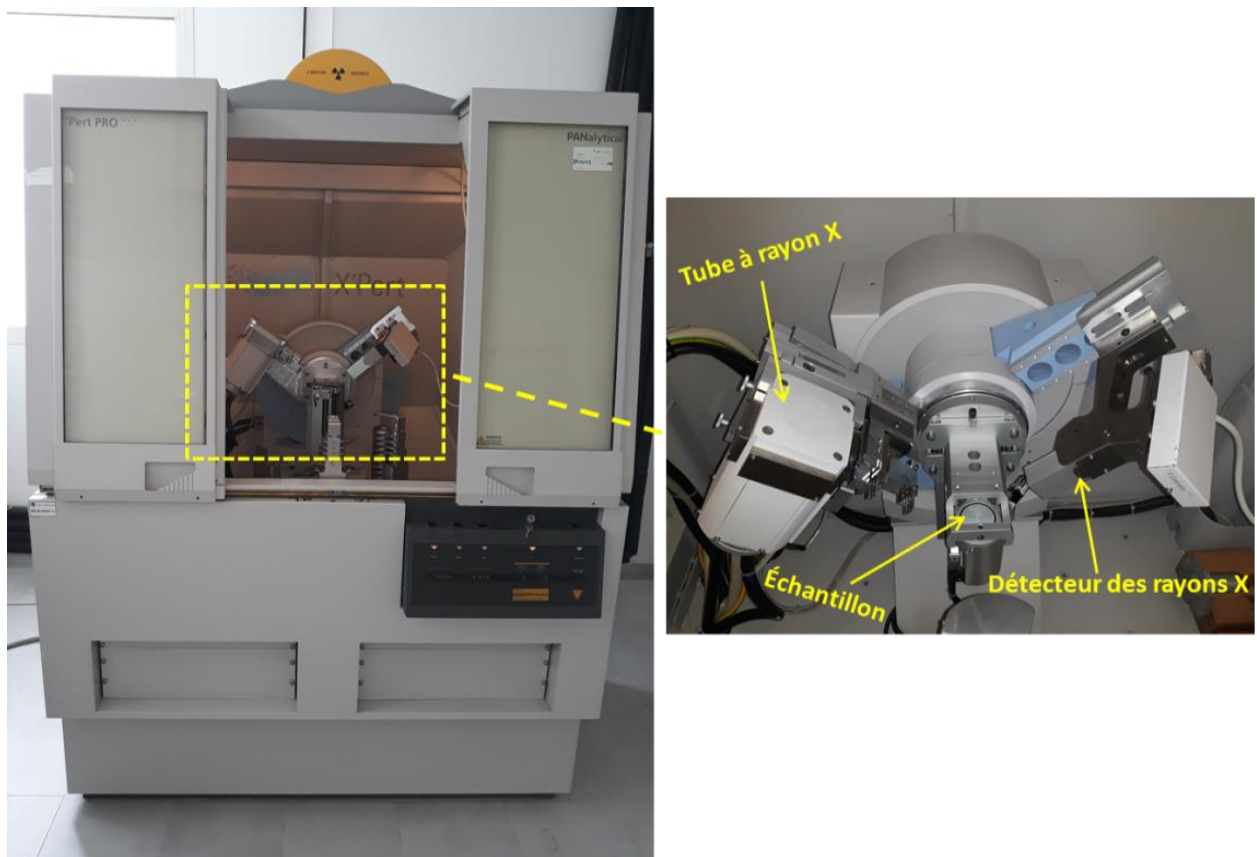
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 11})$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire des plans de la famille  $(hkl)$ ,  $\theta$  est l'angle d'incidence pris à partir de la surface des plans  $(hkl)$ ,  $n$  est l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.



**Figure II. 13:** Représentation schématique de plans atomiques en position de diffraction.

Des diagrammes de diffraction X sur les couches minces des pérovskites hybrides et CdS ont été réalisés par le Diffractomètre à rayons X (Panalytical Expert Pro appartenant au CNRST), en utilisant une source de rayonnement Cu K-alpha ayant une longueur d'onde 1.5406 Å. La **figure II.14** montre une image du diffractomètre utilisé.

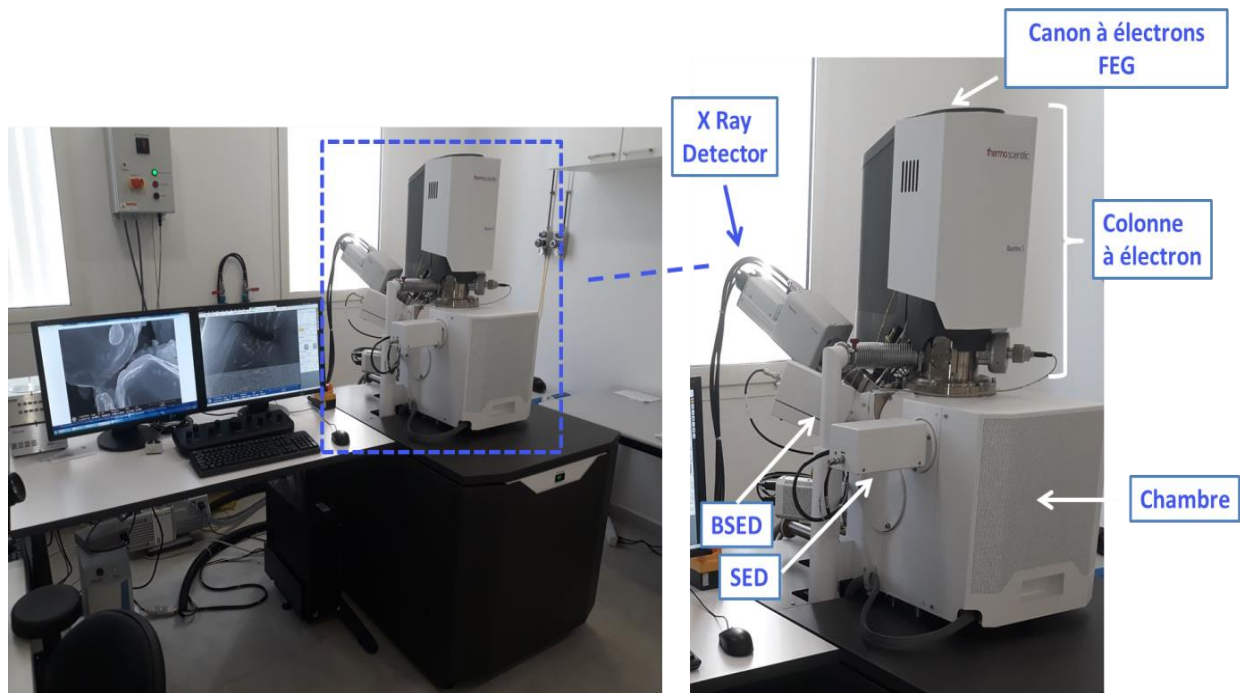


**Figure II. 14:** Diffractomètre à rayons X (Panalytical Expert Pro) utilisé dans nos travaux.

#### II.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

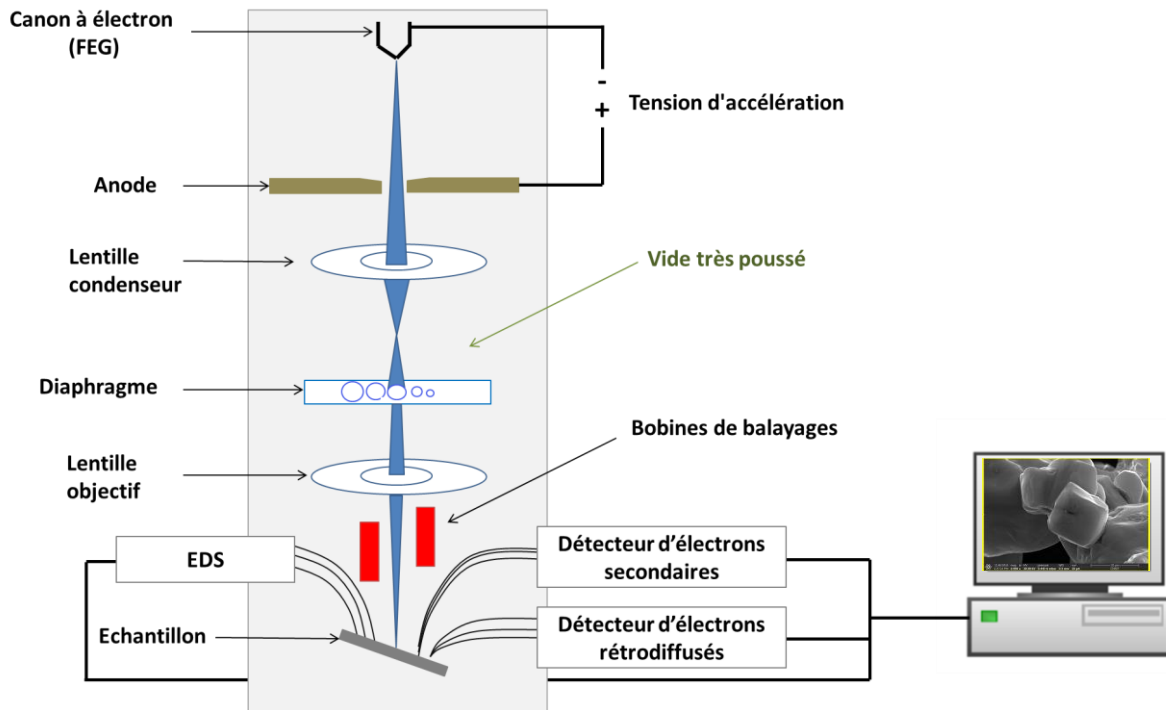
Le microscope électronique à balayage MEB, Scanning Electron Microscopy en anglais (SEM), est une technique qui utilise le principe des interactions électron-matière dont le but de visualiser et de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Les images MEB présentées dans ce manuscrit ont été prises par l'appareil « QUATTRO S FEI » appartenant au CNRST (**figure II.15**).



**Figure II. 15:** Microscope électronique à balayage QUATTRO S FEI.

Ce MEB est équipé d'un canon à électrons à émission de champ électrique (FEG) qui consiste à l'utilisation d'une cathode métallique sous forme d'une pointe très fine. Un champ électrique très intense est ainsi produit à l'extrémité de la pointe en appliquant une tension de 2000 à 7000 V entre la cathode et l'anode. Ceci va permettre d'arracher les électrons de la pointe avec un très fort rendement par l'effet tunnel. Le faisceau électronique produit est accéléré par une différence de potentiel très forte pouvant atteindre 30 kV. Comme illustré dans la **figure II.16**, à la sortie du canon à électrons, le faisceau électronique entre dans la colonne à électrons, sous un vide très poussé, comprenant des systèmes des lentilles électromagnétiques : lentilles condenseurs, lentilles objectifs et bobines de balayages (ou bobines déflectrices). Ce système électromagnétique permet par des interventions successives, de contrôler la taille du faisceau, de focaliser et de balayer le faisceau sur l'échantillon en un petit spot. Des diaphragmes, de diamètre d'ouverture optimal, sont placés pour réduire ou exclure les électrons du faisceau dispersés.

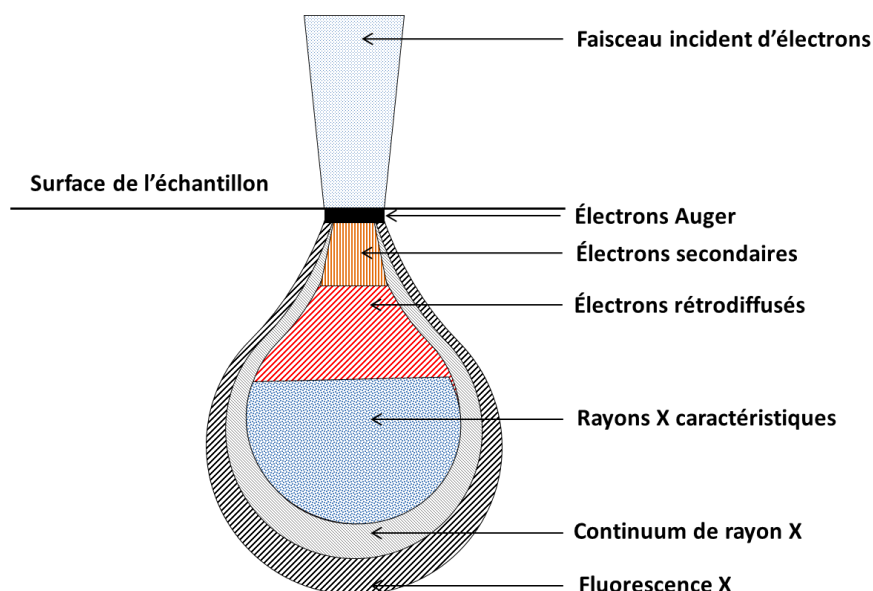


**Figure II. 16:** Schéma d'un microscope électronique à balayage.

L'échantillon à analyser est collé sur un porte échantillon par un scotch en carbone conducteur placé à une distance de travail optimale de 10 mm, correspondant à la meilleure résolution. Le faisceau d'électrons incident (appelé électrons primaires), balaie une zone rectangulaire de la surface de l'échantillon à analyser, point par point et ligne après ligne.

Ces électrons primaires entrent en collision (interaction) avec les atomes de la matière, tout en donnant naissance à divers signaux qui transportent des informations sur l'échantillon dont ils sont issus: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X (**figure II.17**). En effet, les électrons secondaires sont éjectés par la surface de l'échantillon d'une manière inélastique. Par conséquent, ces électrons secondaires de faible énergie sont attirés par un détecteur appelé (SED : secondary electron detector) pour former une image topographique de la surface de l'échantillon dont le contraste est déterminé par les reliefs. Tandis que les électrons rétrodiffusés, générés d'une manière quasi-élastique, qui proviennent des niveaux profonds des atomes de la matière sont détectés à l'aide d'un détecteur appelé (BSED, back scattered electron detector) pour la formation d'une image de contraste des éléments chimiques, c.-à-d. que les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissent en plus sombre. Le MEB est couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX) qui permet des analyses qualitatives et semi-quantitatives de l'échantillon analysé. En effet, lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome,

l'électron s'excite à un état supérieur, ceci revient à son état fondamental par une transition électronique, tout en cédant une partie de son énergie en émettant un rayon X. L'ensemble des transitions électroniques définit un spectre discret de raies dont les énergies sont caractéristiques aux éléments chimiques excités. En analysant le spectre des rayons X, on peut identifier la nature chimique des atomes présents.

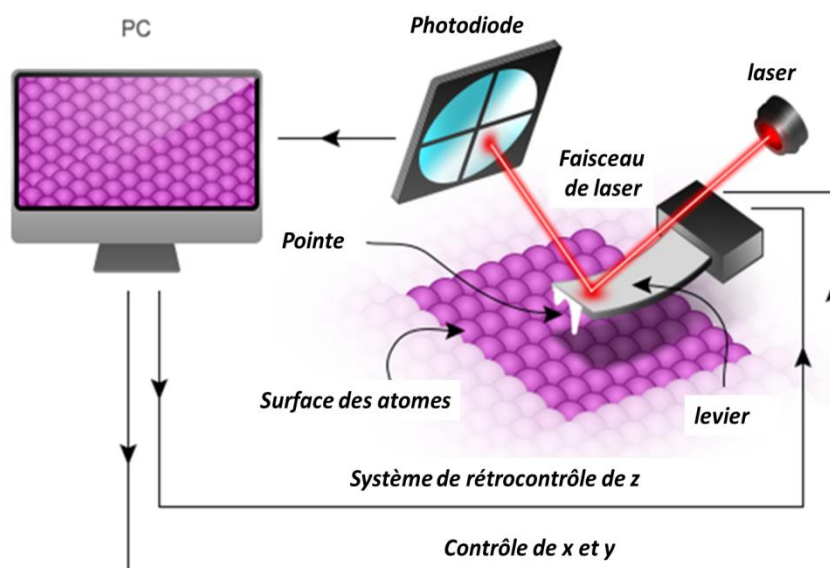


**Figure II. 17:** Schéma de la poire d'analyse qui représente la pénétration d'un faisceau d'électrons de haute énergie dans un échantillon et définition des volumes de génération des différents types de signaux d'émissions électroniques.

### II.4.3 Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (MFA), appelée en anglais « Atomic Force Microscopy (AFM) », permet d'observer la topographie et d'estimer avec précision la rugosité de la surface des échantillons de type film mince. Comme illustré dans la **figure II.18**, son principe consiste à approcher une pointe très fine, fixée à l'extrémité d'un petit levier, au voisinage de la surface de l'échantillon de manière à effectuer un balayage de la surface de l'échantillon sous la pointe (mode tapping). Dans ce mode, la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. L'interaction pointe-surface provoque l'amplitude de vibration de la pointe. Les variations de topologie à la surface de l'échantillon sont finement détectées par la variation de vibration de la pointe. Un système de rétrocontrôle (en feedback) aide à maintenir l'amplitude de la vibration de la pointe constante en modifiant la distance  $z$  pointe-surface de l'échantillon suivant la topographie de l'échantillon [174].

L'enregistrement de la variation de la distance  $z$  entre la pointe et l'échantillon à chaque point permet au logiciel de construire une image topographique de la surface de l'échantillon.



**Figure II. 18:** Illustration schématique d'un microscope à force atomique connecté à un ordinateur.

#### II.4.4 Spectrophotométrie UV-Vis

La spectrophotométrie UV-Vis est une technique que nous avons utilisée pour mesurer les propriétés optiques : transparence, réflectance et absorbance des films minces ou poudres dans le domaine d'UV-Visible. Les mesures de ces propriétés optiques ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35), appartenant au CNRST, muni d'une sphère intégratrice recouverte de Sulfate de Baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) (**figure II.19a**). En effet, le principe de ce spectrophotométrie UV-Vis consiste à utiliser une source lumineuse qui contient deux lampes: une de Deutérium pour couvrir la gamme ultraviolet (190- 400 nm) et l'autre en Tungstène utilisée pour la gamme allant de 400 à 1100 nm (gamme du visible). Comme illustré dans la **figure II.19b**, un monochromateur sélectionne un rayon monochromatique, dans la gamme de 190 à 1100 nm, dirigé sur l'échantillon placé devant l'ouverture de la sphère intégratrice. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une autre partie sera transmise et détectée par la sphère intégratrice raccordée à un système informatique pour obtenir le spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  est déterminée à partir du rapport entre l'intensité du faisceau mesurée  $I$  et l'intensité du faisceau incident  $I_0$  :



$$T(\%) = \frac{I}{I_0} * 100$$

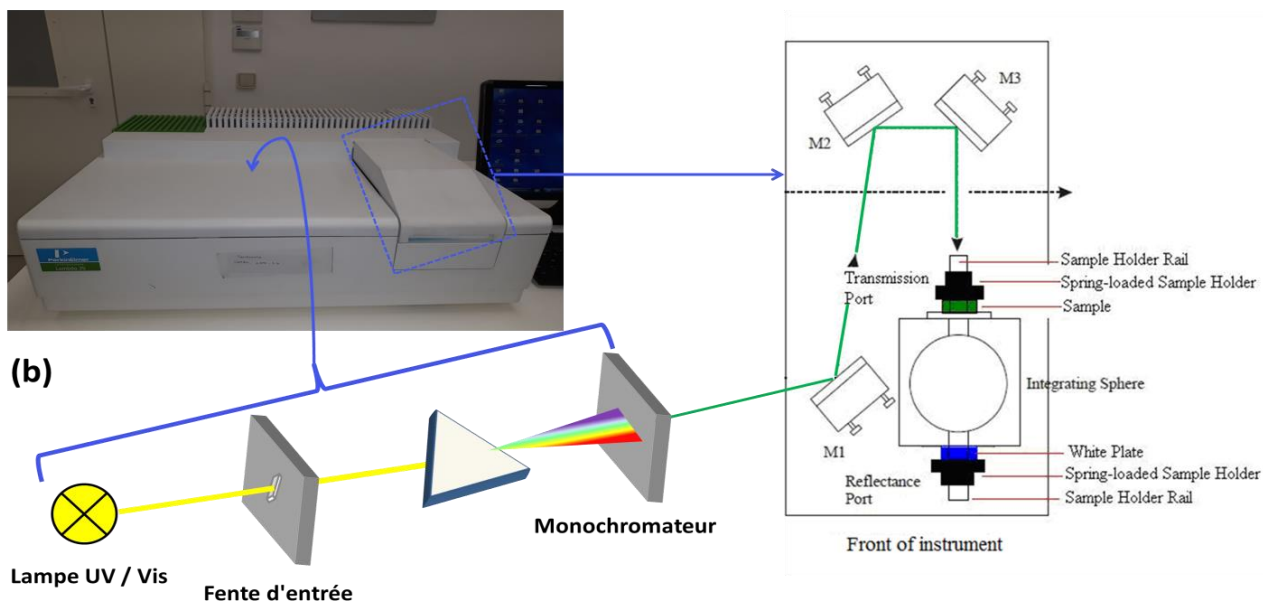
La partie absorbée  $A$  par l'échantillon est calculée automatiquement par le logiciel « UV WinLab » selon la loi de Beer- Lambert :

$$A = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

(a)



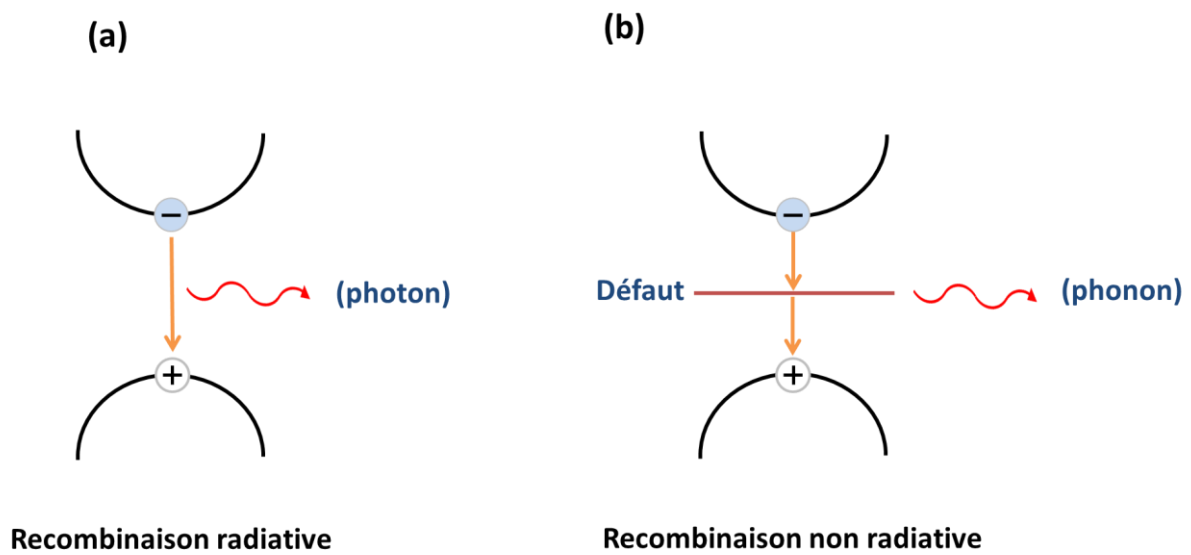
(b)



**Figure II.19:** a) Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35, b) Schéma du spectrophotomètre UV-Vis muni d'une sphère intégratrice.

### II.4.5 Photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les propriétés photo-physiques et les mécanismes de recombinaison des porteurs de charge et des excitons dans les matériaux semi-conducteurs. Le principe de la photoluminescence repose sur l'excitation des électrons de la bande de valence par des photons d'une énergie supérieure à l'énergie du gap du semi-conducteur, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Suite à l'excitation, le semi-conducteur tend à revenir vers son état fondamental par des processus de recombinaison des charges, soit d'une manière radiative en émettant un photon, soit d'une manière non-radiative en émettant un phonon (**figure II.20**).



**Figure II. 19 :** Schéma descriptif du processus de recombinaison: (a) radiative, (b) non radiative causé par des défauts .

La caractérisation des matériaux semi-conducteurs par la technique de la photoluminescence peut fournir des renseignements sur plusieurs propriétés du matériau [7–8]:

- Détermination de l'énergie de bande interdite,
- Quantification de la composition élémentaire dans un semi-conducteur composé.
- Détection des niveaux d'impuretés qui présentent des transitions internes et des défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs.

Dans ce travail, les mesures de photoluminescence (PL) sur les échantillons ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre laser He-Cd avec un détecteur Hamamatsu (Si-CCD) sous une excitation UV de 325 nm. La **figure II.21** présente une image de photoluminescence.

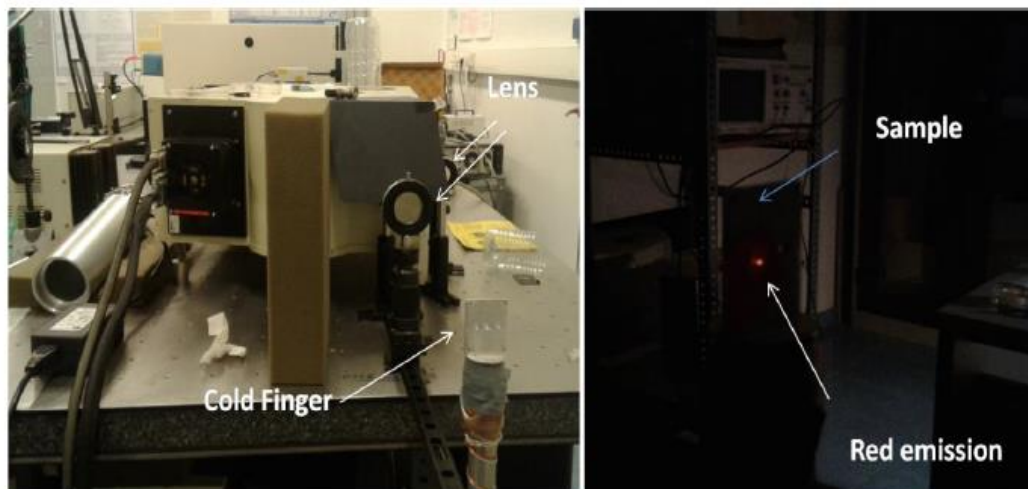


Figure II. 20 : Dispositif de la photoluminescence.

## II.5 Conclusion

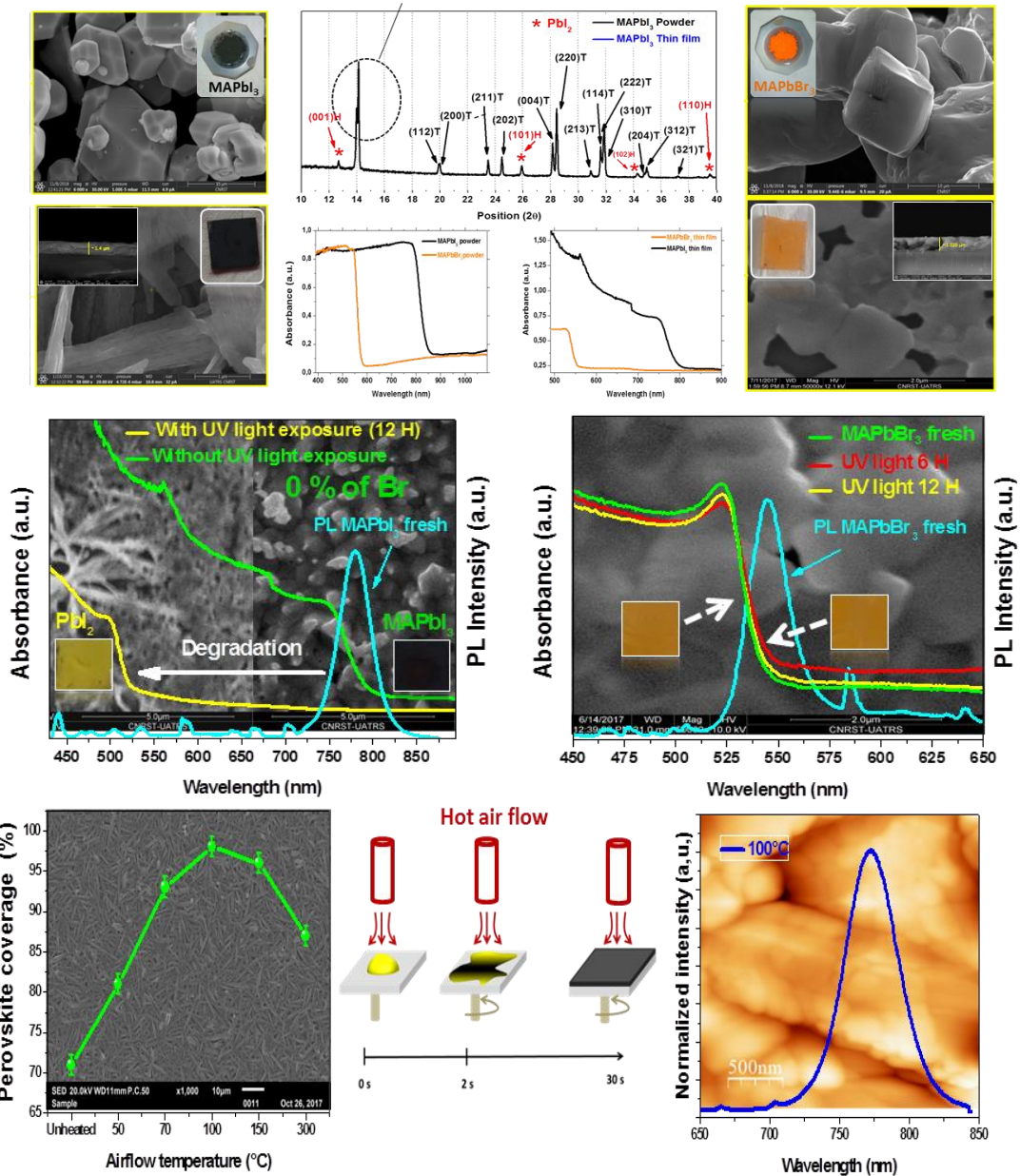
Dans ce second chapitre, nous avons décrit les procédures de synthèses adoptées pour la préparation des films minces à base des pérovskites hybrides  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et CdS. En effet, les techniques de dépôt par spin-coating et CBD ont été utilisées pour synthétiser les films pérovskites et CdS respectivement. Nous avons par la suite présenté les différents processus appliqués aux films minces synthétisés, tels que : irradiation UV, soufflage thermique et recuit thermique. La seconde partie de ce chapitre été consacrée à la description du principe et de l'intérêt des différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales (diffraction de rayon X), morphologiques (MEB et AFM) et optiques (spectrophotométrie UV-Vis et photoluminescence) de nos échantillons. Le chapitre III suivant est essentiellement destiné à l'exposition des résultats expérimentaux.

# Chapitre III

## Résultats expérimentaux

# Partie A

## Pérovskites aux halogénures hybrides



### III.A.1. Introduction

Dans cette partie du troisième chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux et leurs discussions relatifs aux pérovskites aux halogénures hybrides. En effet, nous intéressons dans un premier temps à la caractérisation des pérovskites hybrides MAPbX<sub>3</sub> (X=I, Br) en couche minces et poudre que nous avons synthétisées. Le processus est la technique de synthèse qui a été présenté dans le chapitre précédent. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation comme : le DRX, le MEB et la spectrophotométrie UV-Vis. Nous montrons à travers les caractérisations que la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> a une structure tétragonale, alors que la pérovskite MAPbBr<sub>3</sub> adopte une structure cubique. Les films obtenus sont denses et homogènes qui présentent d'importantes absorbances avec un gap optique de l'ordre de 2.27 et 1.58 eV. Malgré les propriétés optoélectroniques attrayantes de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> rapportées selon la littérature [7,9,12,123,176,177], le principal problème qui s'oppose à l'exploitation de cette pérovskite [103] demeure son instabilité vis-à-vis de l'irradiation UV et l'humidité [43]. De plus, cette instabilité se manifeste généralement par des changements remarquables des propriétés structurales, optiques et morphologiques, principalement attribuée à la décomposition de la pérovskite en phase PbI<sub>2</sub> [178]. Cette première partie du chapitre présent a pour but de montrer la possibilité d'améliorer la stabilité UV de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> par la variation de sa composition chimique. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet de l'incorporation des atomes de bromure dans la matrice pérovskite MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> sur les propriétés structurales morphologiques et optiques et aussi sur la stabilité vis-à-vis de l'irradiation UV. Nous montrons ainsi qu'il est possible de rendre cette pérovskite plus stable lorsqu'on incorpore du bromure dans la matrice avec un taux supérieure à 20%. Après avoir bien amélioré la stabilité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>, cette première partie vise à étudier l'intérêt la croissance de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> sous un flux d'air chaud. Il est bien connu que le contrôle de la compacité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> reste un défi majeur en raison de sa grande complexité du processus de croissance [179,180]. Dans ce cadre, nous nous intéressons donc à l'effet de la température du flux d'air imposé, durant le procédé de revêtement par centrifugation, sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films. À une température de 100 °C, ces propriétés ont été bien améliorées.

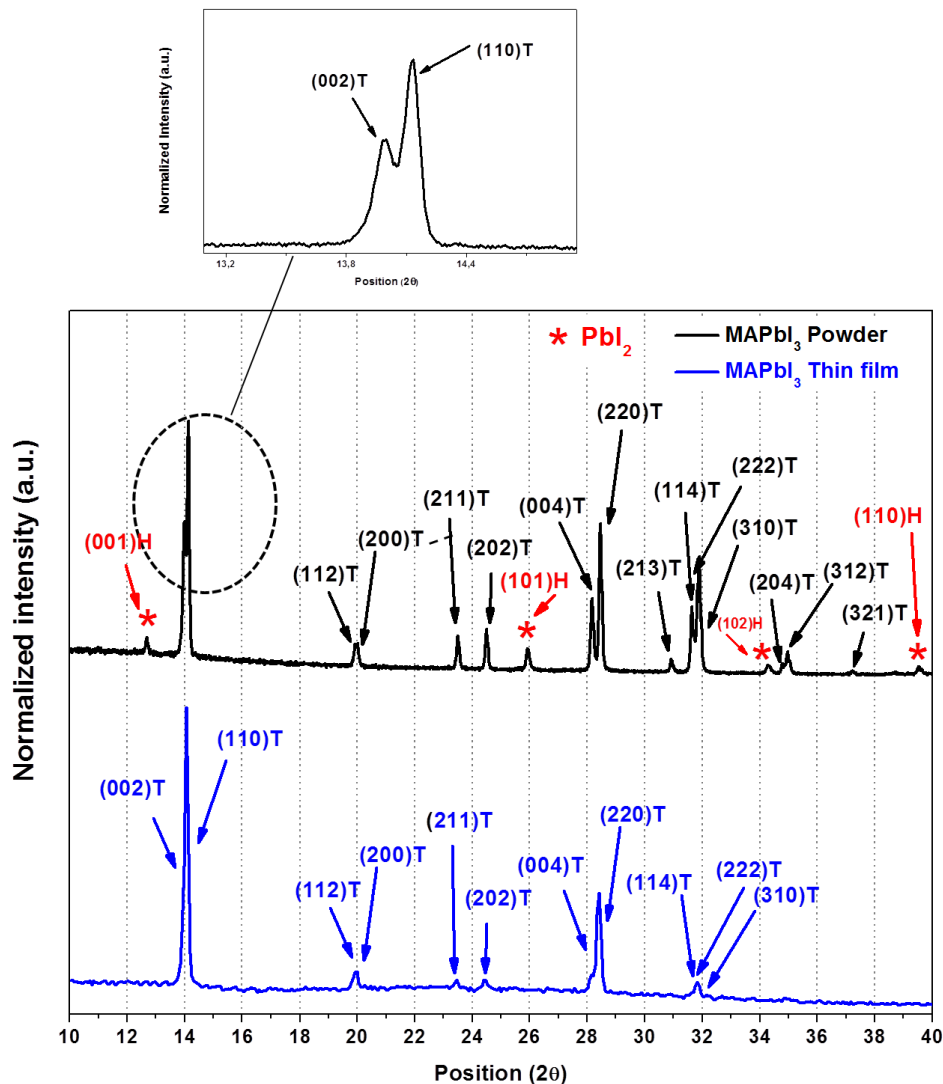
### III.A.2. Caractérisations structurales, morphologiques et optiques des pérovskites hybrides MAPbX<sub>3</sub> (X=I, Br) synthétisées

#### III.A.3.1 Caractérisation structurale

##### i) *Pérovskite MAPbI<sub>3</sub> en poudre et couche mince*

Nous rappelons ici que le détail du processus de synthèse des pérovskites MAPbI<sub>3</sub> en poudre et en couche mince a été présenté dans le chapitre II. Ces matériaux ont été synthétisés en adoptant le processus sol-gel.

La **figure III.1** représente les diffractogrammes DRX obtenu pour la poudre MAPbI<sub>3</sub> sous forme de poudre et de couche mince. Ces profils de diffractions de rayon X ont été obtenus à température ambiante et dans une plage angulaire de  $10 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , avec un pas de 0.01. Comme illustré dans la **figure III.1**, le diagramme DRX montre que la poudre est cristallisée suivant plusieurs orientations indiquées par les pics de diffraction. En comparant les positions des pics avec celles rapportés sur les fiches ASTM JCPDS N° 00-021-1276 [8,17,181,182] relatives à la phase pérovskite MAPbI<sub>3</sub>, nous pouvons déduire que cette poudre présente une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace I4/mcm (pour  $162.2 \text{ K} < T < 327.4 \text{ K}$ ) avec des paramètres de maille de  $a=b= 8.855 \text{ \AA}$  et  $c= 12.659$ . Cependant, d'autres pics apparaissent en positions angulaires de 12.67, 25.90, 34.38 et 39.53° sont respectivement attribués aux plans (001), (101), (101) et (110) de la structure hexagonale de la phase PbI<sub>2</sub> et ce, en s'appuyant sur la fiche ASTM JCPDS N° 07-0235. En effet, l'apparition de cette phase secondaire est due à la dégradation relative de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> en phase PbI<sub>2</sub> au cours de la caractérisation à cause de l'humidité. Dans la **figure III.1**, on présente également le diagramme DRX de la couche mince MAPbI<sub>3</sub> déposée sur un substrat en verre par le processus de spin-coating. Ce diagramme DRX montre l'existence de deux pics plus intenses situés en 14.01 et 28.45°, indiquant que la croissance de la pérovskite est préférentiellement orientée suivant les directions [110] et [220], comme il a été rapporté par plusieurs auteurs [12,183].



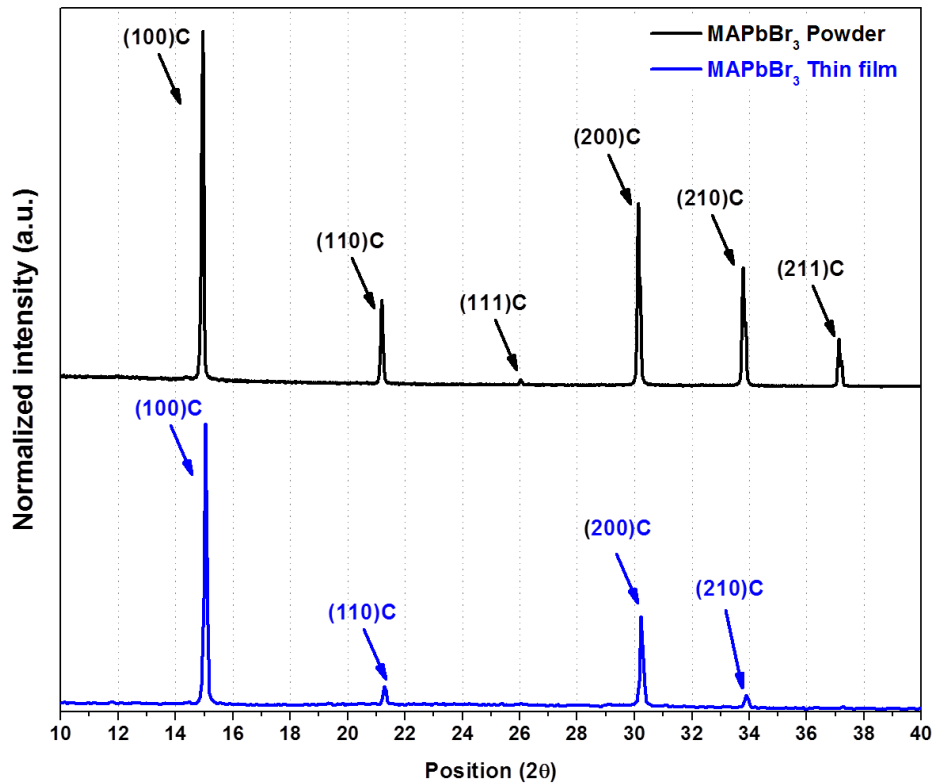
**Figure III. 1:** Diagramme DRX de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  (poudre et couche mince) et l'indexation de chaque pic de Bragg.

### ii) Pérovskite $\text{MAPbBr}_3$ en poudre et couche mince

Afin d'effectuer une comparaison entre la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$ , la **figure III.2** montre les diagrammes DRX obtenus pour la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  sous les deux formes : poudre et couche mince. Le diagramme DRX de la poudre  $\text{MAPbBr}_3$  montre que les positions des pics de diffraction mesurés sont situées à  $15.0$ ,  $21.21$ ,  $26.00$ ,  $30.12$ ,  $33.78$  et  $37.12^\circ$ . En se basant sur la fiche ASTM JCPDS N° 01-076-2758 [32], ces pics sont attribués aux plans cristallins (100), (110), (111), (200), (210) et (211) respectivement de la structure cubique appartenant au groupe d'espace ( $\text{Pm}3\text{m}$ ) ayant le paramètre de maille suivant :  $a = 5.901 \text{ \AA}$  [8,128]. Les pics de diffraction marqués indiquent la haute cristallinité de la phase pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$ . Dans la même figure, on présente le diagramme DRX de la pérovskite



MAPbBr<sub>3</sub> déposée sur un substrat en verre par le processus de spin-coating. Ce diagramme DRX indique que le film déposé présente une très bonne cristallinité avec une orientation préférentielle suivant la direction [100] de la structure cubique. Les autres pics apparaissent aux positions angulaires de 21.21, 30.12 et 33,78° sont assignés aux plans (110), (200) et (210) [32].



**Figure III. 2:** Diagramme de diffraction de rayon X de la poudre pérovskite MAPbBr<sub>3</sub>.

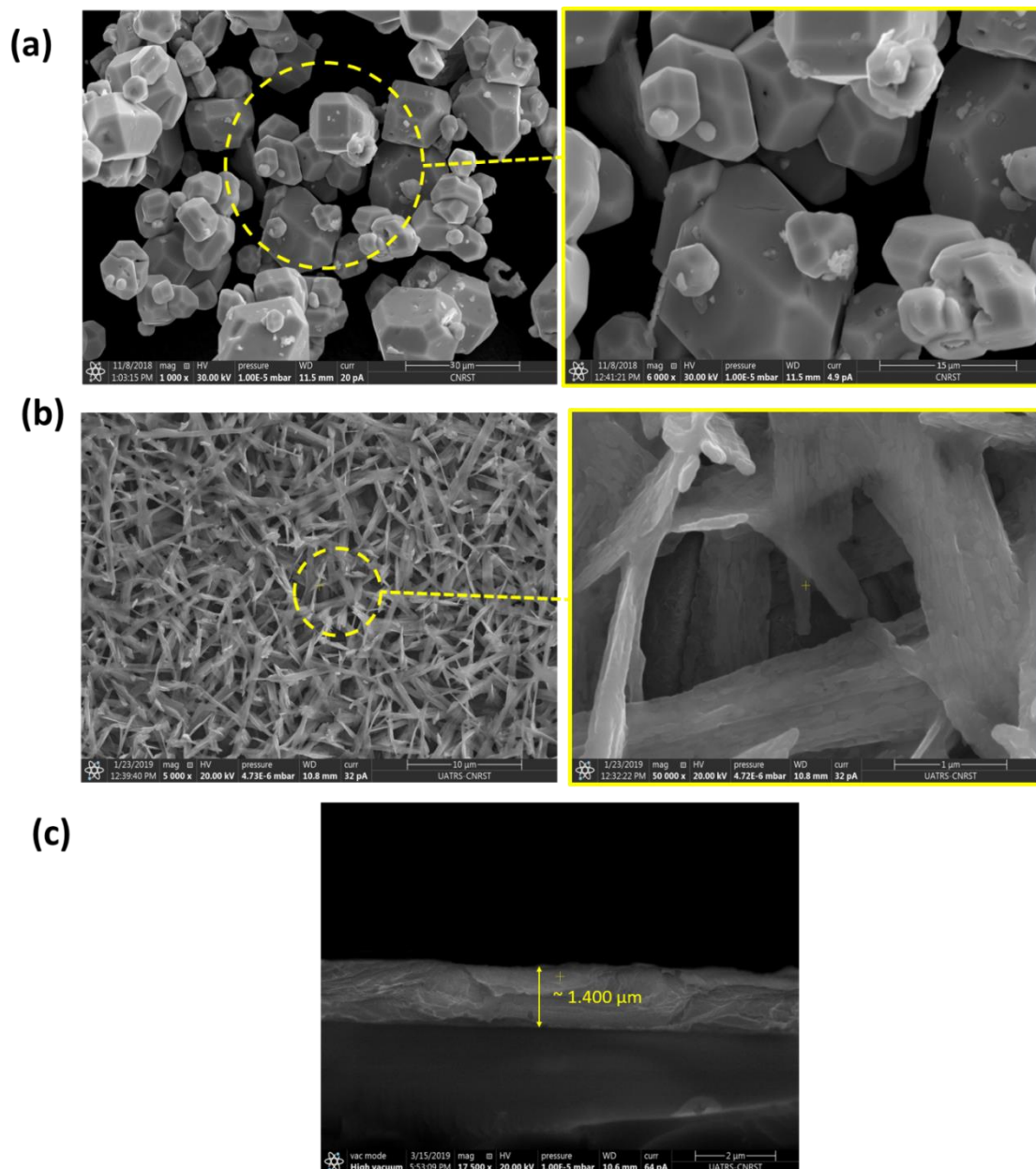
A terme de cet étude, nous confirmons que la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> cristallise dans la structure tétragonale, tandis que la pérovskite MAPbBr<sub>3</sub> présente une structure cubique.

### III.A.3.2 Caractérisation morphologique et analyse EDS

#### i) Poudre / couche mince de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>

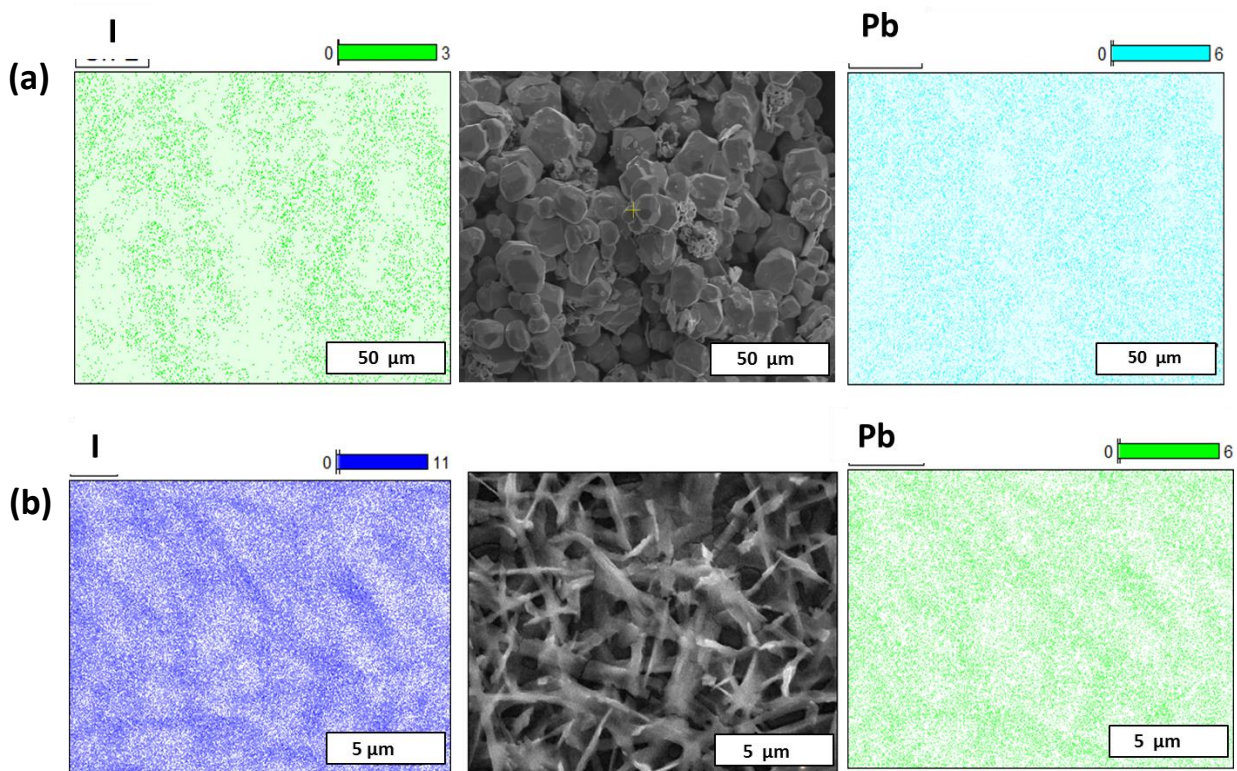
Afin d'illustrer l'aspect morphologique de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> en poudre et couche mince que nous avons synthétisée, nous présentons dans la **figure III.3** les analyses MEB de leurs surfaces et la tranche du film, ainsi que leurs cartographies élémentaires. La micrographie 7a prise sur l'échantillon de poudre, révèle la formation de cristaux semblables aux polyèdres (des formes avec de nombreuses facettes) avec des arrêts relativement érodés. Cet aspect peut être lié à la dégradation partielle de la phase pérovskite, comme c'est indiqué dans le diagramme DRX par la présence de plusieurs pics caractéristique à la phase PbI<sub>2</sub>.

Un aspect similaire a été aussi rapporté par Sunghak et al. [184,185]. La taille typique de ces cristaux varie entre 5 et 18  $\mu\text{m}$ . Quant à la micrographie 3b, elle montre bien que les couches minces pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  sont composées de cristaux semblables à des fibres de morphologie homogène ayant une bonne couverture de surface. L'apparition de quelques pores en surface de ces films minces est vraisemblablement due à l'évaporation de solvant (DMF) durant le recuit. Sur la base de la micrographie 3c MEB en coupe transversale, nous avons relevé que la valeur d'épaisseur du film pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  est d'environ 1.4  $\mu\text{m}$ .



**Figure III. 3:** Micrographes MEB des échantillons des pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  sous les deux formes : a) poudre, b) film mince. c) : Tranche de la couche mince pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ .

Après cette étude morphologique, nous nous sommes intéressés à l'analyse compositionnelle des pérovskites élaborées. Ainsi, la **figure III.4** illustre les distributions élémentaires de plomb et d'iode, dans les échantillons pérovskites sous forme poudre (**figure III.4a**) et couche mince (**figure III.4b**), réalisées par la technique de cartographie par spectroscopie EDX. Ces images montrent clairement que les éléments de plomb et d'iode sont dispersés de manière homogène à la surface de tous les échantillons (poudre et film mince). Cependant, les informations sur les éléments (C et N) constitués par la phase pérovskite sont inaccessibles par les mesures de cartographie EDX. Ceci est dû à leurs faibles numéros atomiques et concentrations, c'est-à-dire que les éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un rayon X. Par conséquent leur détection et leur quantification sont très difficiles [145,186,187].

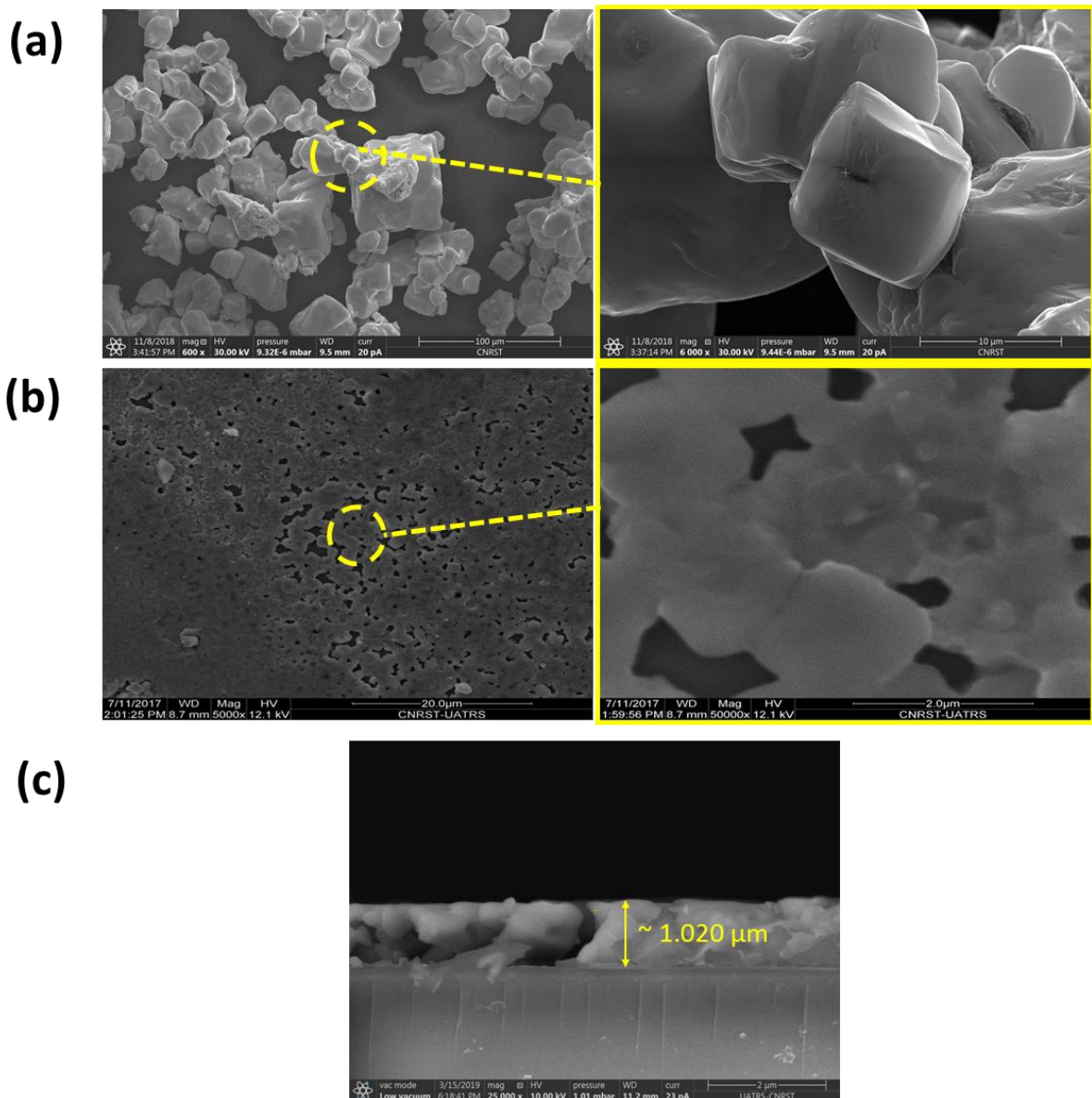


**Figure III. 4:** Les cartographies élémentaires (Pb et I) des échantillons pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  sous les deux formes : a) poudre et b) film mince.

## ii) Poudre / couche mince de la pérovskite $\text{MAPbBr}_3$

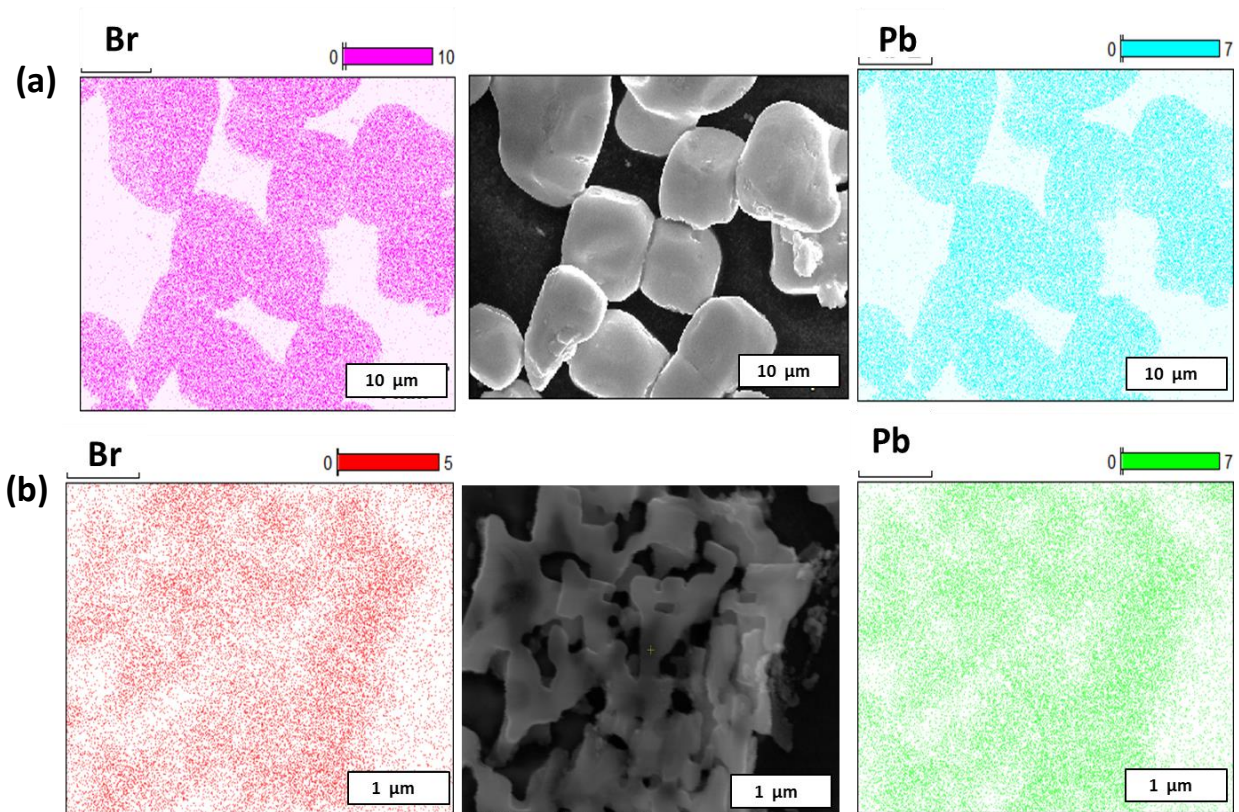
Afin de faire une comparaison entre les deux pérovskites, nous présentons sur la **figure III.5** les analyses MEB de la surface de la poudre et de la couche mince  $\text{MAPbBr}_3$ , ainsi que la tranche de la couche. Comme illustré dans la micrographie 5a, il est clair que la microstructure de la poudre est essentiellement constituée de particules de formes similaires

aux cubes entrelacés. Ces structures cubiques de différentes tailles, de 8 à 20  $\mu\text{m}$ , présentent des arêtes relativement bien définies. La micrographie 5b prise sur la couche mince MAPbBr<sub>3</sub> synthétisée par spin-coating montre que les cristaux cubiques se forment facilement pendant la croissance par centrifugation. Cependant, la surface du film montre l'existence de quelques pores qui peuvent être dus à l'évaporation de solvant (DMF). La taille moyenne des cristaux cubiques est d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Une morphologie similaire de la pérovskite MAPbBr<sub>3</sub> sous forme de couche mince a été rapportée par Atanu et al. [188]. Sur la base de la micrographie 5c en coupe transversale, nous avons relevé que la valeur d'épaisseur de film pérovskite MAPbBr<sub>3</sub> est d'environ 1.020  $\mu\text{m}$ .



**Figure III. 5:** Micrographes MEB des échantillons des pérovskites MAPbBr<sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre, b) film mince. c): Tranche de la couche mince pérovskite MAPbBr<sub>3</sub>.

Comme précédemment, la **figure III.6** illustre les cartographies élémentaires (Pb et Br) des échantillons pérovskites MAPbBr<sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre et b) film mince. Les deux figures (a et b) montrent bien que les éléments de plomb et de brome sont parfaitement répartis dans les microstructures poudre et couche mince. Cela confirme une grande uniformité de la pérovskite MAPbBr<sub>3</sub>.

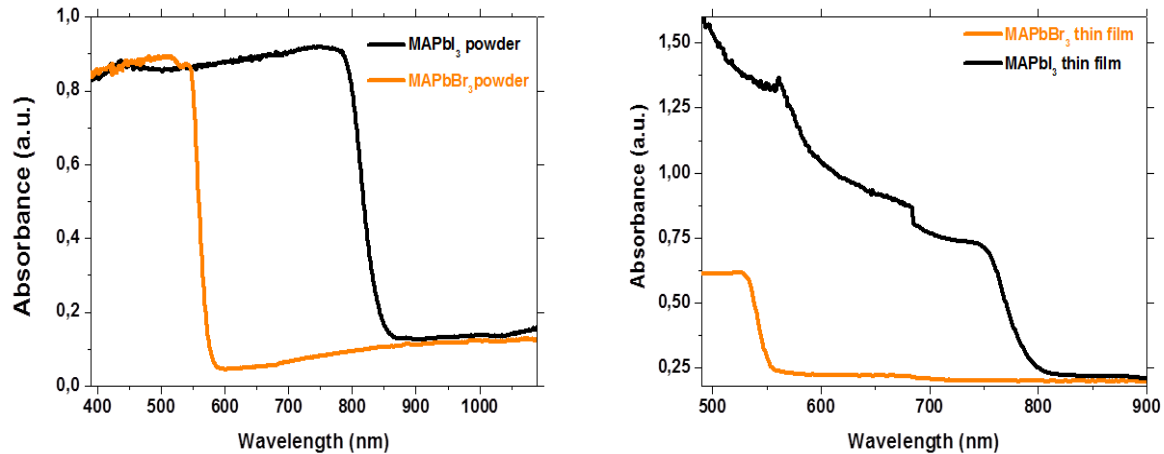


**Figure III. 6:** Les cartographies élémentaires (Pb et Br) des échantillons pérovskites MAPbBr<sub>3</sub> sous les deux formes : a) poudre et b) film mince.

### III.A.3.3 Caractérisation optique des pérovskites synthétisées

La **figure III.7a** présente les spectres d'absorbances optiques obtenus par la réflexion totale pour les poudres à base des pérovskites MAPbI<sub>3</sub> et MAPbBr<sub>3</sub>. Une intensité d'absorption moyenne et similaire d'environ 0.82 est observée pour les deux poudres pérovskites avec une large différence de front d'absorption. En effet, les shifts d'absorptions sont situés aux longueurs d'ondes d'environ 580 et 850 nm pour les poudres pérovskites MAPbBr<sub>3</sub> et MAPbI<sub>3</sub> respectivement. La **figure III.7b** illustre les spectres d'absorbances des films minces à base des pérovskites MAPbI<sub>3</sub> et MAPbBr<sub>3</sub> déposés sur le verre. Il est clair que le film mince MAPbI<sub>3</sub> présente une absorption élevée par rapport au film MAPbBr<sub>3</sub>. Ceci peut être lié à la différence dans les épaisseurs des deux films. Les fronts d'absorptions des films pérovskites MAPbI<sub>3</sub> et MAPbBr<sub>3</sub> sont à environ 550 et 794 nm, correspondant respectivement

aux valeurs du gap optique de 2.27 et 1.58 eV. Comme il a été rapporté par Atourki et al [67], ce large intervalle du gap optique montre qu'il est possible de moduler la bande interdite de la pérovskite de 2.27 à 1.58 eV en variant la fraction de l'iode dans la pérovskite  $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$  (band gap engineering).



**Figure III. 7:** Absorption optique des pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  sous les deux formes : a) poudre, b) film mince.

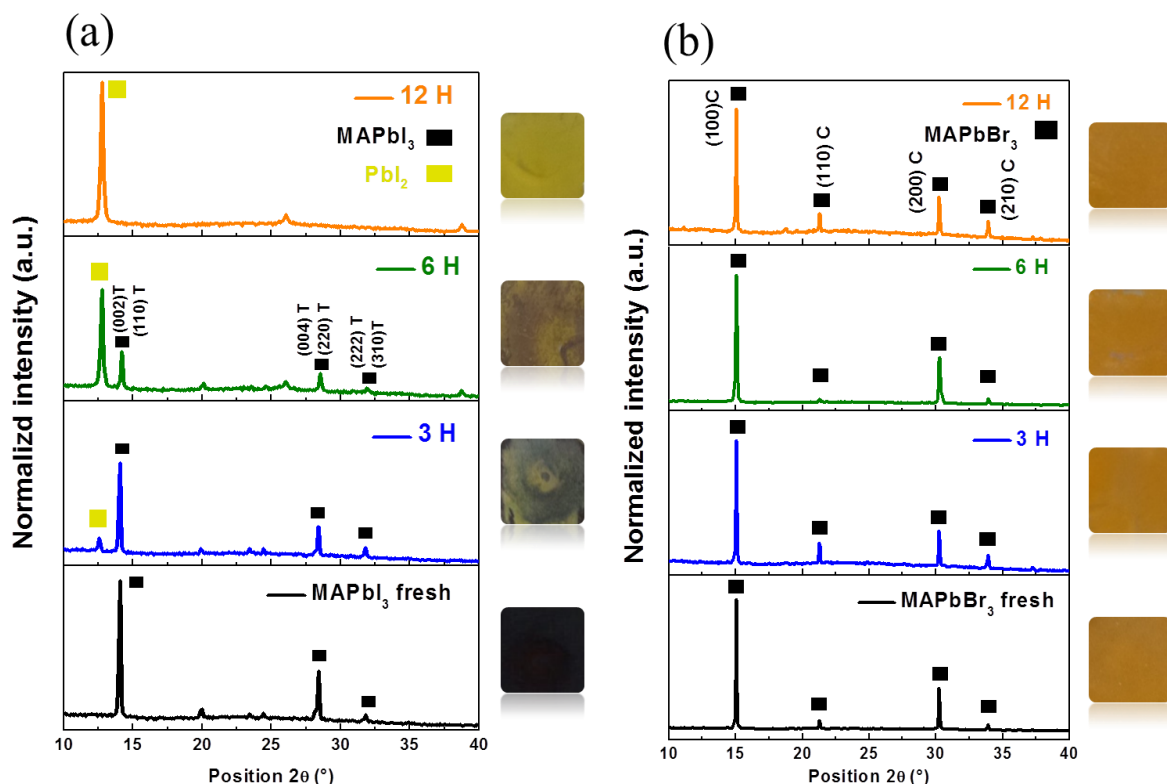
### III.A.3. Amélioration de la stabilité UV des films minces pérovskites $\text{MAPbI}_3$ par l'incorporation de bromure.

#### III.A.3.1 Analyse structurale

La **figure III.8** présente les diagrammes DRX des films  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  avant et après l'exposition à la lumière UV pendant différentes périodes d'irradiation (0, 3, 6 et 12 heures). Le diagramme DRX de l'échantillon frais  $\text{MAPbI}_3$  (**figure III.8a**) montre deux pics situés à  $14.01^\circ$  et  $28.41^\circ$  qui peuvent être attribués aux plans (002) ou (110) et (004) ou (220) respectivement. Cette indexation est basée sur la structure tétragonale ( $I4/mcm$ ) avec les paramètres de maille  $a = 8.855 \text{ \AA}$  et  $c = 12.659 \text{ \AA}$  [67,128]. Tandis que la **figure III.8b** indique que l'échantillon frais  $\text{MAPbBr}_3$  a deux pics plus intense situés à  $15.04^\circ$  et  $30.22^\circ$  qui correspondent bien aux plans (100) et (200) de la structure cubique, respectivement, avec le paramètre de maille  $a = 5.901 \text{ \AA}$ .

Comme illustré dans la **figure III.8a**, au cours des trois premières heures d'exposition, on observe l'apparition d'un court pic à  $12.64^\circ$ . Ce pic est caractéristique de la phase  $\text{PbI}_2$  formée après une dégradation partielle de la pérovskite de  $\text{MAPbI}_3$ . Au fur et à mesure que la durée de l'exposition augmente, au-delà de 3 heures, le pic  $\text{PbI}_2$  devient de plus en plus dominant et un changement de couleur progressif de l'échantillon est clairement observé. Une dégradation dramatique et un changement complet de la couleur du noir au jaune sont

observés lorsque le temps d'exposition aux UV dépasse 12 heures. Dans ces conditions, les diagrammes DRX indiquent que la structure cristalline a été complètement changée, passant de la structure pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  tétragonale à la structure hexagonale  $\text{PbI}_2$ . De tel comportement a été aussi observé par plusieurs autres auteurs [45,143]. En revanche, la **figure III.8b** montre qu'aucune dégradation de la structure ni changement de couleur n'ont été observés sur l'échantillon  $\text{MAPbBr}_3$  et ce, après une longue période d'exposition aux UV (12 heures). Par conséquent, ces résultats montrent que le  $\text{MAPbBr}_3$  présente une meilleure stabilité vis-à-vis de la lumière UV comparée à celle de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ . Selon la littérature [128,189,190], cette différence de stabilité UV entre ces deux pérovskites ( $\text{MAPbBr}_3$  et  $\text{MAPbI}_3$ ) pourrait être attribuée à : i) la différence entre les deux structures cristallines; en fait, il est bien connu que la structure cubique de  $\text{MAPbBr}_3$  est plus stable et plus dense que celle de  $\text{MAPbI}_3$  tétragonale, ii) la liaison Pb-Br (3.05 Å) est plus forte et plus stable que la liaison Pb-I (3.21 Å) en raison de la différence des distances interatomiques [138,190] et iii) l'électronégativité de Br est supérieure à celle de l'iode. Les liaisons hydrogènes établies entre les atomes d'hydrogènes du cation ammonium et le bromure sont alors plus élevées que celles établies avec l'iode. Par conséquent, on assiste à une meilleure stabilité de la structure  $\text{MAPbBr}_3$  [191–193].

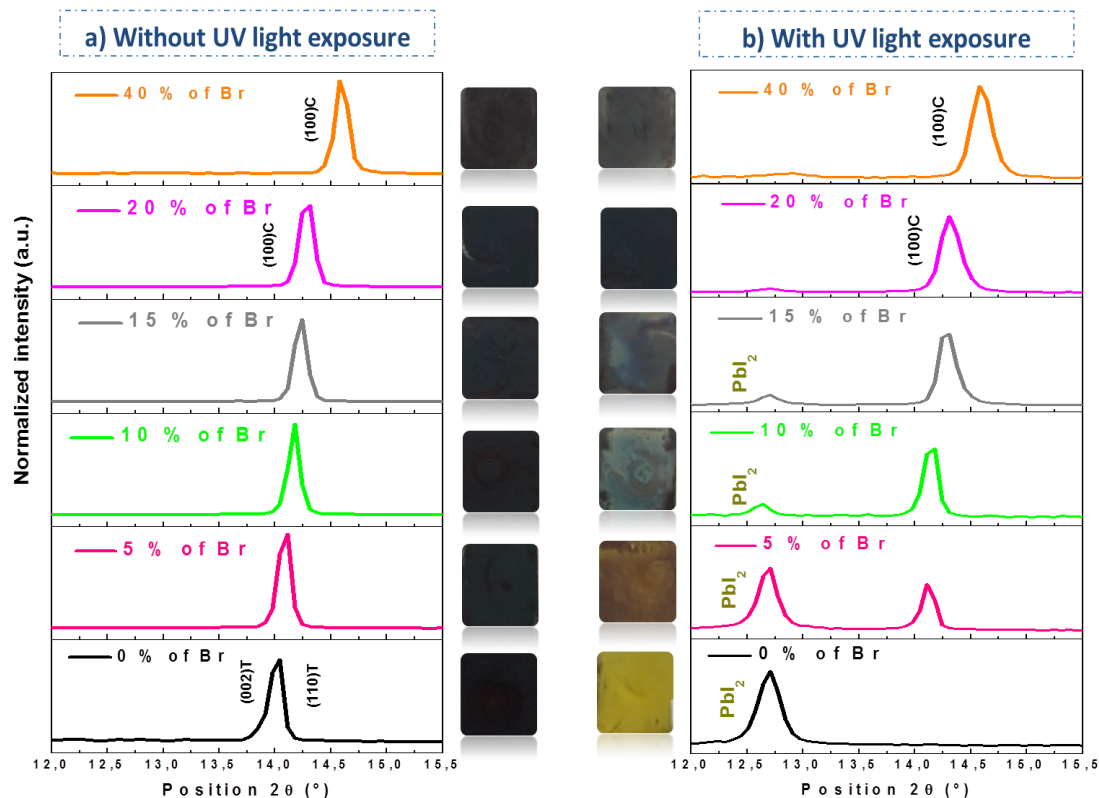


**Figure III. 8:** Diagrammes de DRX des pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  (a) et  $\text{MAPbBr}_3$  (b) avant (fraîches) et après leurs expositions à l'irradiation UV à différentes périodes d'irradiation: 3, 6 et 12 heures.

Le présent paragraphe vise à étudier le rôle de l'incorporation progressive de bromure dans la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  dans le but de déterminer le taux de bromure optimale qui permet une meilleure stabilité UV de la pérovskite. Dans ce cadre, la **figure III.9a** présente les diagrammes DRX des films  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , où  $x \leq 0.4$ , dans une plage angulaire  $2\theta$  de 12 à 15°. Comme illustré sur cette figure, les diagrammes DRX montrent que le pic de diffraction est décalé vers les angles plus élevés au fur et à mesure que la fraction de bromure augmente de 0 jusqu'à 40%. Ce décalage est provoqué par une distorsion du réseau cristallin suite à la substitution relative des atomes d'iode ayant de plus grand rayon ionique (2.2 Å) par les atomes de bromure qui sont plus petits (1.96 Å) [43,67,194]. Intéressamment, lorsque la fraction de bromure dépasse 20%, une transition structurale morphotropique (structure tétragonale  $\rightarrow$  structure cubique) est observée. Il serait alors plus intéressant d'examiner la possibilité de la contribution de cette transition structurale dans l'amélioration de la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ . Pour ce faire, on présente sur la **figure III.9b** les résultats de DRX des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $x \leq 0,4$ ) après leurs expositions à l'irradiation UV pendant 12 heures. Cette figure montre que les pérovskites manifestent différents degrés de dégradation. Comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent, les **figures (III.8a et III.8b)** montrent que la pérovskite pure  $\text{MAPbI}_3$  irradié aux UV présente une forte dégradation qui se manifestant par la présence d'un pic très intense de  $\text{PbI}_2$ . Cependant, lorsque 5% de Br est incorporé, l'intensité maximale du pic relatif à  $\text{PbI}_2$  est réduite et une légère amélioration de la cristallinité de la pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  est observée. Dans le même contexte, lorsque la fraction de bromure augmente jusqu'à 15%, la stabilité structurale de la pérovskite est améliorée et une réduction drastique de l'intensité de pic  $\text{PbI}_2$  est observée. Il est très intéressant de souligner qu'une amélioration significative de la structure pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  accompagnée d'une limitation de sa décomposition en phase  $\text{PbI}_2$  est obtenue pour une fraction en Br supérieure ou égale à 20%.

À terme de cette étude cristallographique, nous pensons que l'incorporation de bromure induit une résistance contre la décomposition de la structure pérovskite. Cette résistance est renforcée au fur et à mesure que la fraction de bromure augmente. Lorsque cette dernière fraction atteint 20%, une transition structurale s'est produite entre la structure tétragonale et la structure cubique plus stable accompagnée d'une nette amélioration de la stabilité. En conséquence, cette valeur de 20% est considérée comme la fraction optimale pour obtenir une pérovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  plus stable aux UV.



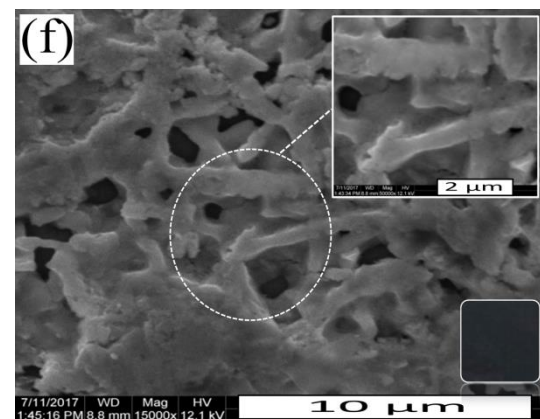
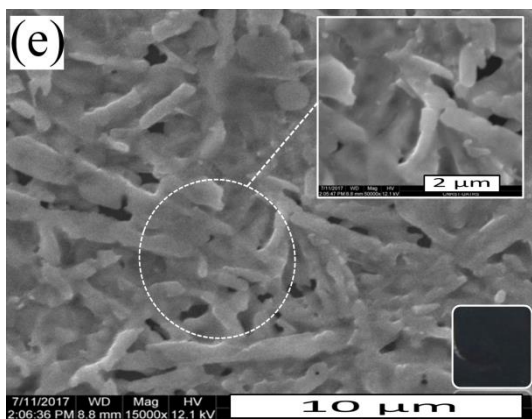
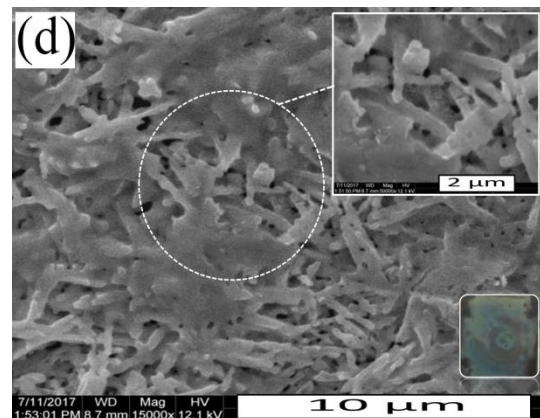
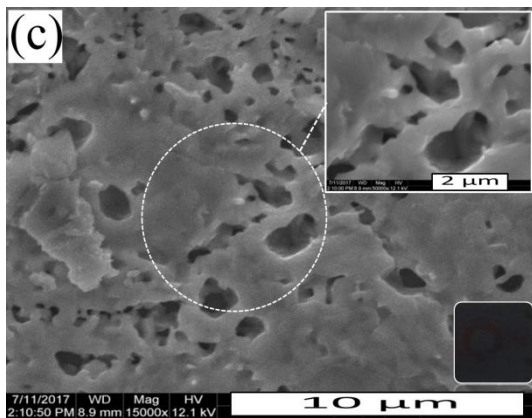
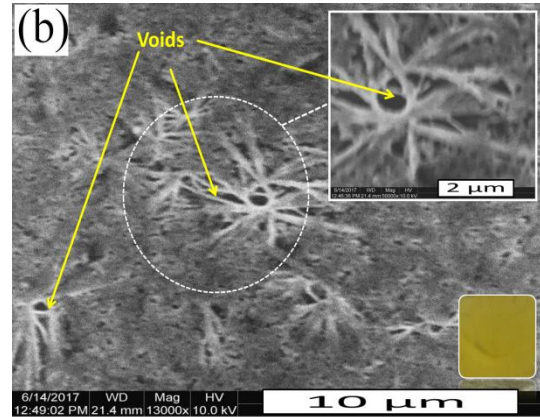
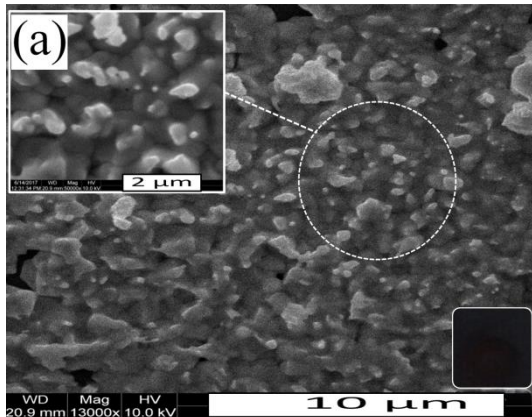


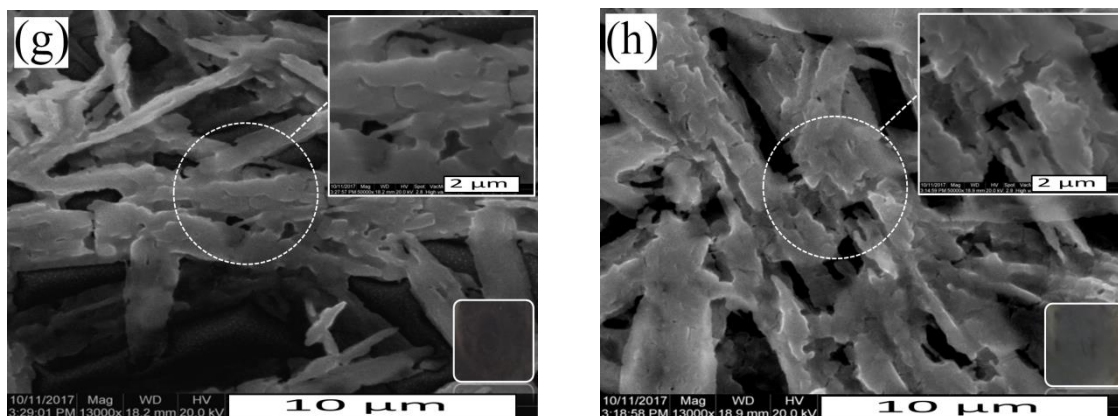
**Figure III. 9:** Diffractogramme DRX des films  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  déposés avec différentes fractions de bromure (0, 5, 10, 15, 20 et 40%), grossis dans la région de: ( $2\theta = 12.0^\circ - 15.5^\circ$ ), avant (2a) et après (2b) l'exposition aux UV pendant 12 heures.

### III.A.3.2 Etude morphologique de la surface

Nous intéressons à présent à une étude morphologique comparative des pérovskites de différentes fractions ( $x = 0, 0.1, 0.2$  et  $0.4$ ) avant et après leurs expositions aux UV pendant 12h. La **figure III.10** illustre les différentes micrographies MEB obtenues sur les films étudiés. La micrographie de la **figure III.10a** révèle que la pérovskite fraîche  $\text{MAPbI}_3$  présente une densité de cristallites élevée, une morphologie homogène avec la présence de quelques pores à la surface. Ces derniers sont vraisemblablement formés suite à l'évaporation de solvant (DMF) [67]. Tandis que la micrographie de la **figure III.10b** relative à la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  exposée à l'irradiation UV montre un changement notable de la morphologie de la surface, suite à sa dégradation radicale. Cette dégradation est accompagnée par l'augmentation de la densité de pores (voir les flèches jaunes) et la formation des cristaux de formes filaires. En revanche, l'augmentation de la fraction de bromure de 10 à 40% donne lieu à une morphologie caractérisée par la formation de cristaux agglomérés et à un aspect rugueux de la surface des films (**figure III. 10c, 10e et 10g**). Après l'exposition aux UV et pour une fraction de bromure inférieure à 20%, les images montrent

clairement une morphologie typique de la dégradation plus ou moins accentuée, (voir **figure III.10d** de l'échantillon à 10% de Br). Cependant, pour les fractions supérieures ou égale à 20%, aucun changement remarquable de la surface et / ou de la morphologie des cristaux n'a été observé (**figure III. 10f et 10h**). Ces résultats montrent de nouveau qu'il est possible d'obtenir une morphologie de la pérovskite plus stable aux UV dans cette gamme de fractions de bromure.





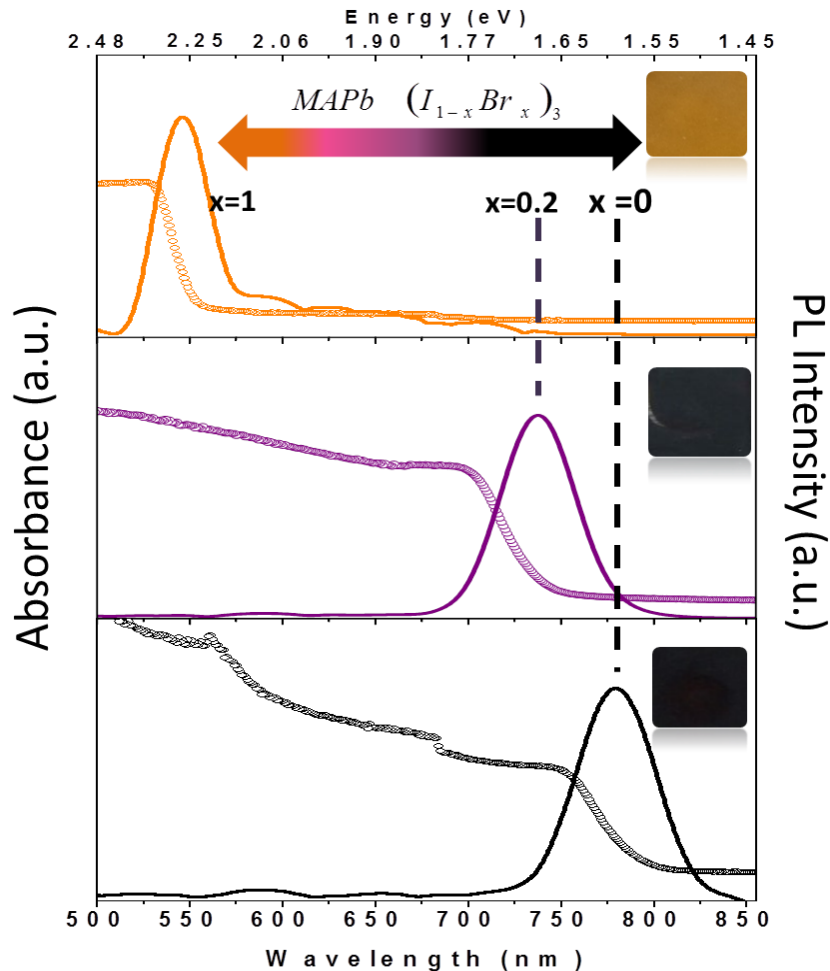
**Figure III. 10:** Micrographies MEB des films pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  préparés avec différentes fractions (0, 10, 20 et 40%) avant (a, c, e et g) et après (b, d, f et h) 12 heures d'exposition à l'irradiation UV.

### III.A.3.3 Caractérisation optique

Pour quantifier les propriétés optiques des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  synthétisées, la **figure III.11** présente les spectres d'absorption UV-vis ainsi que celle de photoluminescence pour  $x = 0, 0.2$  et  $1$ . Quand la teneur en halogénure varie d'iode pur au brome pur, le front d'absorption est décalé de 781 à 545 nm, montrant une augmentation de la bande interdite de 1.58 ( $\text{MAPbI}_3$ ) à 2.27 eV ( $\text{MAPbBr}_3$ ). Notons, qu'à la fraction de 20% de Br, ce qui correspond à la transition structurale, la valeur de la bande interdite conclue est de 1.68 eV. En effet, cette augmentation observée de la bande interdite est attribuée à la distorsion structurale et à la contrainte de compression sur les liaisons Pb-I induites par l'incorporation de bromure dans la matrice  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  [8,155].

Comme illustré dans la **figure III.11**, la variation de la fraction de bromure dans la pérovskite a également un effet sur l'émission de PL. Comme on pouvait s'y attendre, on observe un décalage systématique de la position de tous les pics de PL vers des longueurs d'onde inférieures lorsque la concentration en bromure augmente. De plus, le spectre PL de la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  est une bonne courbe gaussienne avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 20 nm, indiquant une émission verte très pure, tandis que celle de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  montre une largeur à mi-hauteur (FWHM) relativement grande d'environ 44 nm. Comme il a été rapporté dans la littérature, la différence observée dans la largeur à mi-hauteur (FWHM) est probablement due à: i) l'existence des émissions spontanées stimulées dans la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  [9,195,196] par rapport à  $\text{MAPbBr}_3$  et / ou ii) la microstructure inhomogène de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  [197]. Les pics d'émission PL à 545 et 781 nm se

situent exactement au niveau des absorptions en bordure de bande, avec un très petit déplacement de Stokes de 10 meV, ce qui indique l'existence d'une faible relaxation vibrationnelle des atomes (ou molécules) des pérovskites  $\text{MAPbBr}_3$  et  $\text{MAPbI}_3$  [64,198]. Les valeurs mesurées des émissions de PL sont en bon accord avec celles rapportées dans la

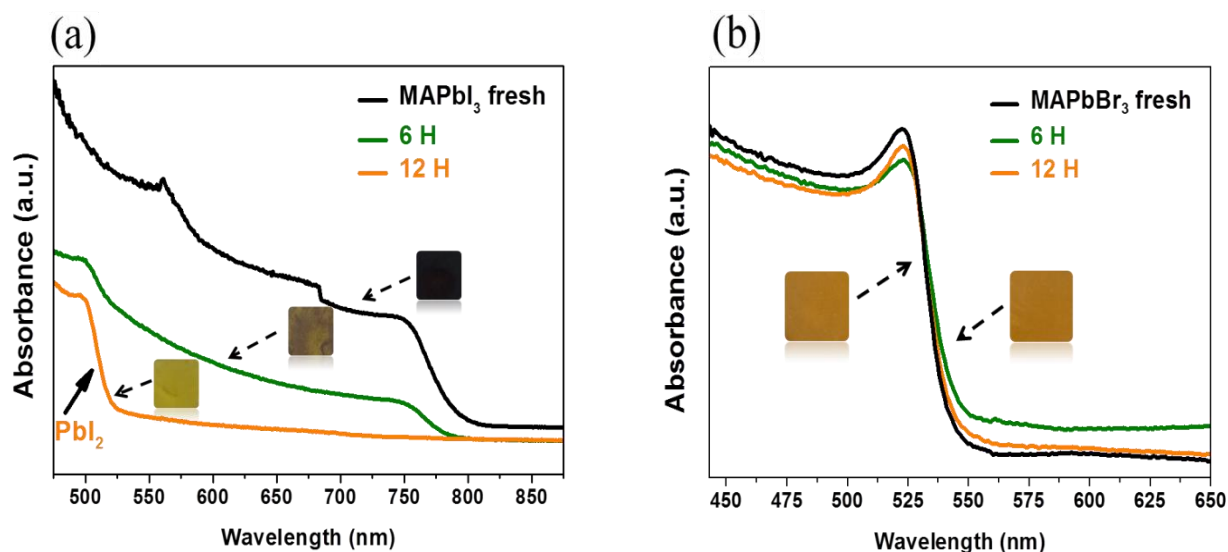


littérature [26].

**Figure III. 11:** Spectres d'absorption optique et de PL typiques des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  pour 0, 20 et 100% de la fraction de bromure.

Afin d'évaluer le degré de la dégradation des propriétés optiques des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  sous l'irradiation UV; les **figures VI. (12a et 12b)** présentent l'absorption UV-Vis des échantillons fraîches de  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  avant et après 6 et 12 heures d'exposition aux UV. La **figure III. 12** montre clairement que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  exposée aux UV présente une chute importante de l'absorbance entre 550 et 780 nm, indiquant un impact significatif de l'irradiation UV après seulement 6 heures d'exposition. De plus, le

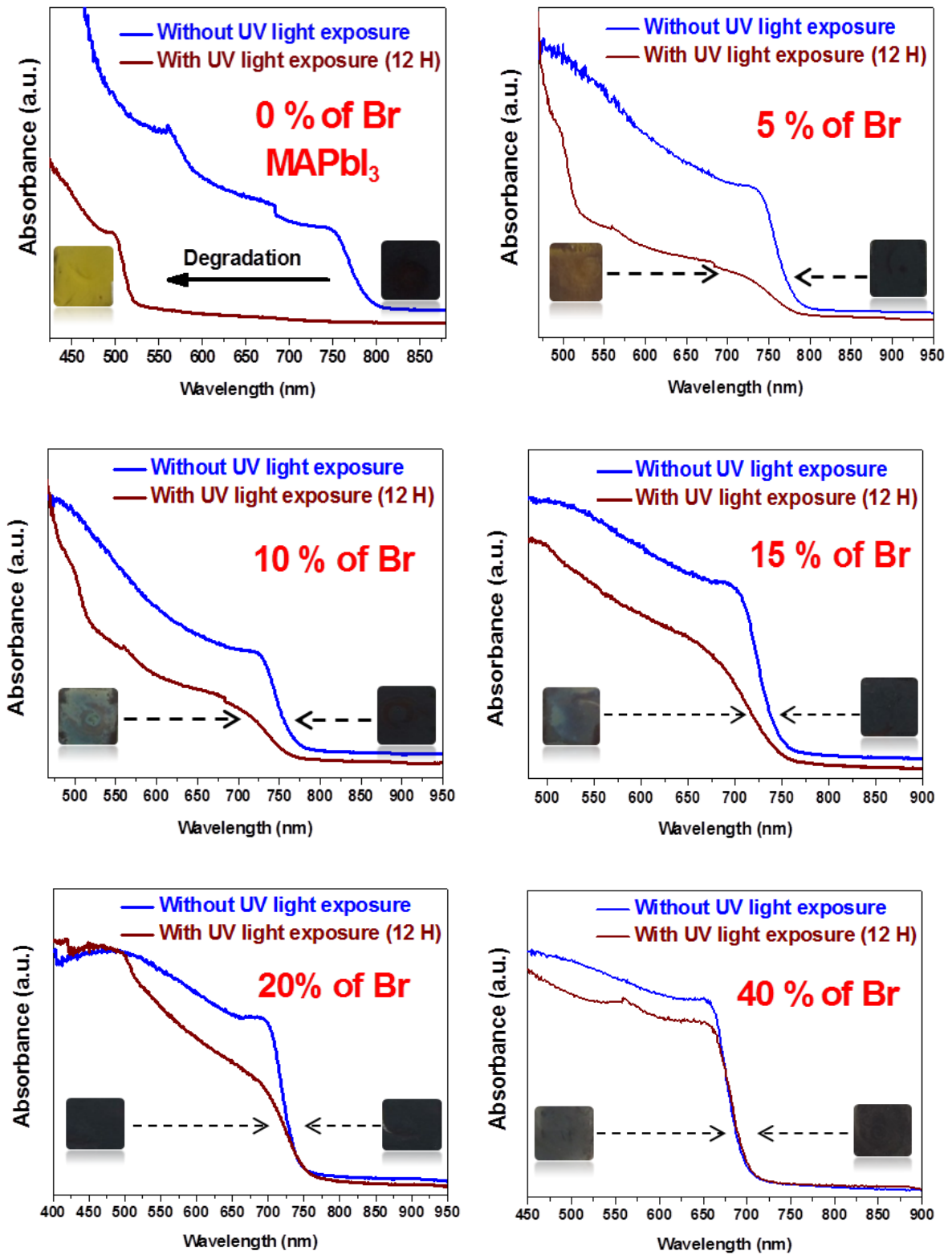
spectre UV-Vis (6 heures) montre clairement la présence de deux fronts d'absorption situés à 780 et 518 nm, ce qui implique l'existence de deux phases qui sont attribuées respectivement à  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{PbI}_2$ . Cependant, après 12 heures d'exposition, le front d'absorption est décalé vers les courtes longueurs d'onde jusqu'à 520 nm, ce qui montre une dégradation complète des propriétés optiques de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  fraîche. Cette dégradation s'accompagne également d'un changement de couleur profond du noir ( $\text{MAPbI}_3$ ) au jaune ( $\text{PbI}_2$ ). Par contre, la **figure III.12b** montre l'absence de tout signe de dégradation de l'absorption optique ou de décalage du front d'absorption pour toutes les pérovskites  $\text{MAPbBr}_3$  exposées à la lumière UV



pendant différentes périodes (3, 6 et 12h). Par conséquent, ces résultats confirment de nouveau que la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  est plus stable aux UV que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ .

**Figure III. 12:** Spectres d'absorption UV-Vis des pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  (a) et  $\text{MAPbBr}_3$  (b) avant et après leurs expositions à l'irradiation UV pendant 6 et 12 heures.

La **figure III.13** présente les spectres d'absorbance des échantillons de  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) avant et après l'exposition à l'irradiation UV pendant 12 heures. Comme mentionné précédemment dans la **figure III.13a**, la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  se dégrade complètement en  $\text{PbI}_2$  après 12 heures. Cependant, lorsque la fraction de bromure est augmentée de 5 à 15%, on note une nette amélioration des caractéristiques du spectre d'absorbance, c'est-à-dire que la dégradation de la pérovskite est retardée. Plus particulièrement, à des fractions de bromures supérieures ou égales à 20%, aucun changement remarquable dans le spectre d'absorbance n'est observé. Par conséquent, ces résultats confirment de nouveau qu'une meilleure stabilité optique de  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  vis-à-vis de l'irradiation UV peut être obtenue si le taux d'incorporation de bromure atteint 20%.

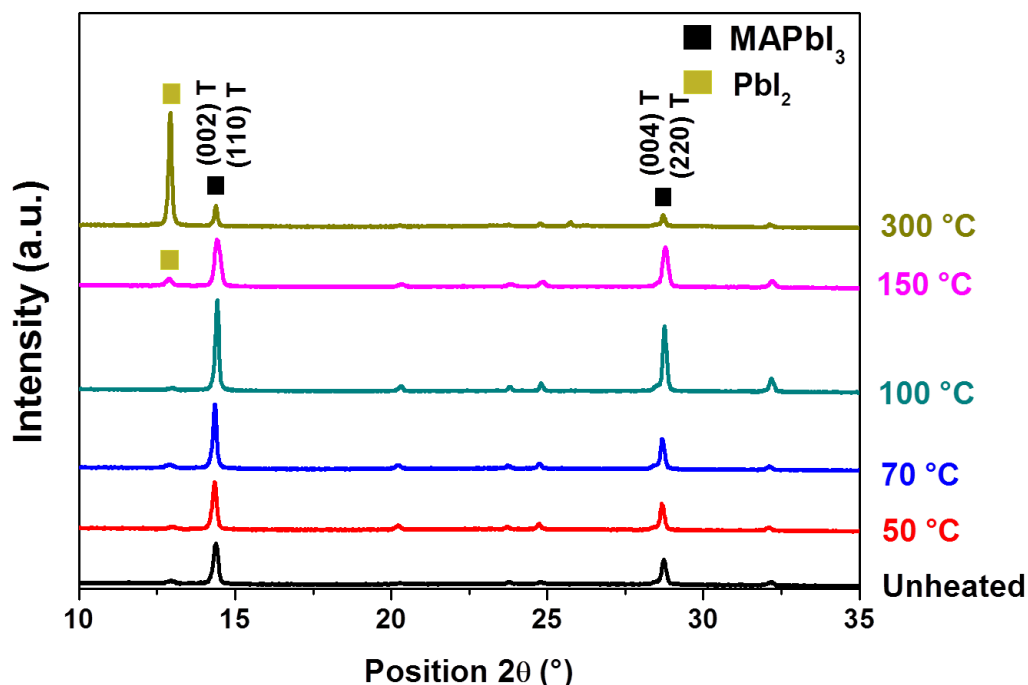


**Figure III. 13:** Spectres d'absorption UV-Vis des films MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> avec différentes fractions de brome (0, 5, 10, 15, 20 et 40%) avant et après 12 heures d'exposition sous irradiation UV.

### III.A.4. Dépôt sol-gel sous flux d'air chaud: vers une meilleure qualité des films pérovskites MAPbI<sub>3</sub>

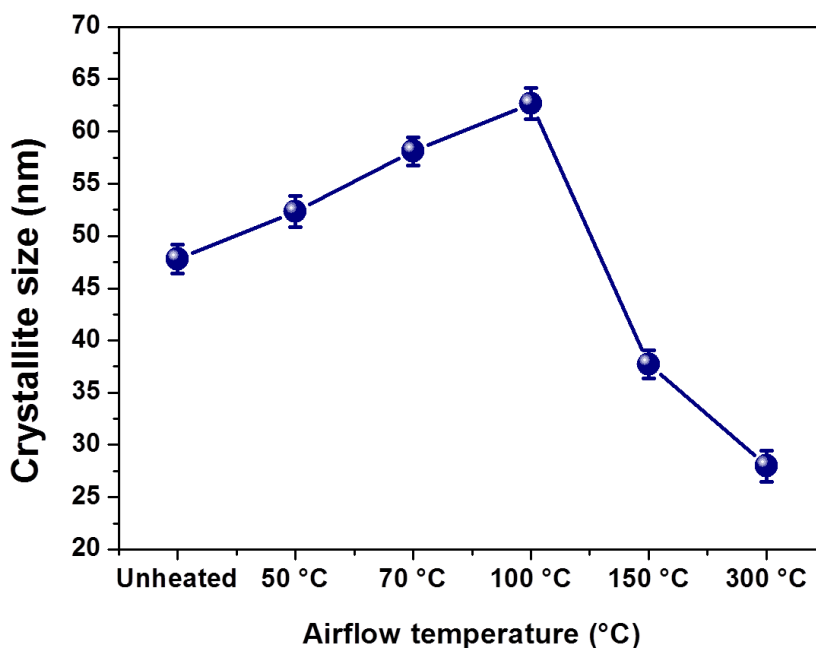
#### III.A.4.1 Analyse structurale

La **figure III.14** présente les diagrammes DRX des films de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> non soufflé et d'autres soufflés à différentes températures allant de 50 à 300 °C. Comme on peut le constater, tous les films présentent deux pics majeurs situés à 14.55 et 28.99 ° qui peuvent être assignés aux plans (002) ou (110) et (004) ou (220), de la structure tétragonale (I4/mcm), respectivement. Les diagrammes DRX montrent une augmentation remarquable de l'intensité maximale de ces deux pics de la phase pérovskite lorsque la température de soufflage est augmentée jusqu'à 100 °C, indiquant une amélioration importante de degré de la cristallinité du film. De plus, dans cette gamme de température [50, 100 °C], aucun pic de diffraction lié à la phase PbI<sub>2</sub> n'a été observé. Ceci atteste d'une grande pureté et homogénéité des films préparés. Cependant, si la température augmente au-delà de 100 °C, un pic attribué à la phase secondaire PbI<sub>2</sub> apparaît à la position angulaire de 12.91°. L'apparition de cette phase est accompagnée d'une réduction de l'intensité du pic associé à la phase pérovskite. Ainsi, à 300 °C, le pic PbI<sub>2</sub> devient plus dominant par rapport à celui de MAPbI<sub>3</sub>, indiquant une dégradation drastique de la structure pérovskite.



**Figure III. 14:** Les diffractogrammes DRX des films de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> non soufflée et soufflée par un flux d'air chaud à différentes températures (50 à 300 °C).

L'effet de la température du soufflage sur la taille moyenne des cristallites, calculées selon la formule de Scherrer, est illustré de manière plus explicite dans la **figure III.15**. Cette figure montre que le flux d'air chaud affecte fortement à la fois la taille des cristallites et la qualité cristalline des films. Sans soufflage, le film MAPbI<sub>3</sub> présente des cristallites de petite taille d'environ 47 nm. Cependant, une augmentation nette de la taille des cristallites (de 52 à 62 nm) est observée lorsque la température du flux varie de 50 à 100 °C. Inversement, lorsque la température du flux d'air augmente jusqu'à 300 °C, on observe une réduction considérable de la taille moyenne des cristallites (de 62 à 28 nm).



**Figure III. 15:** Taille moyenne des cristallites de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> non soufflée et soufflée à différentes températures allant de 50 jusqu'à 300 °C.

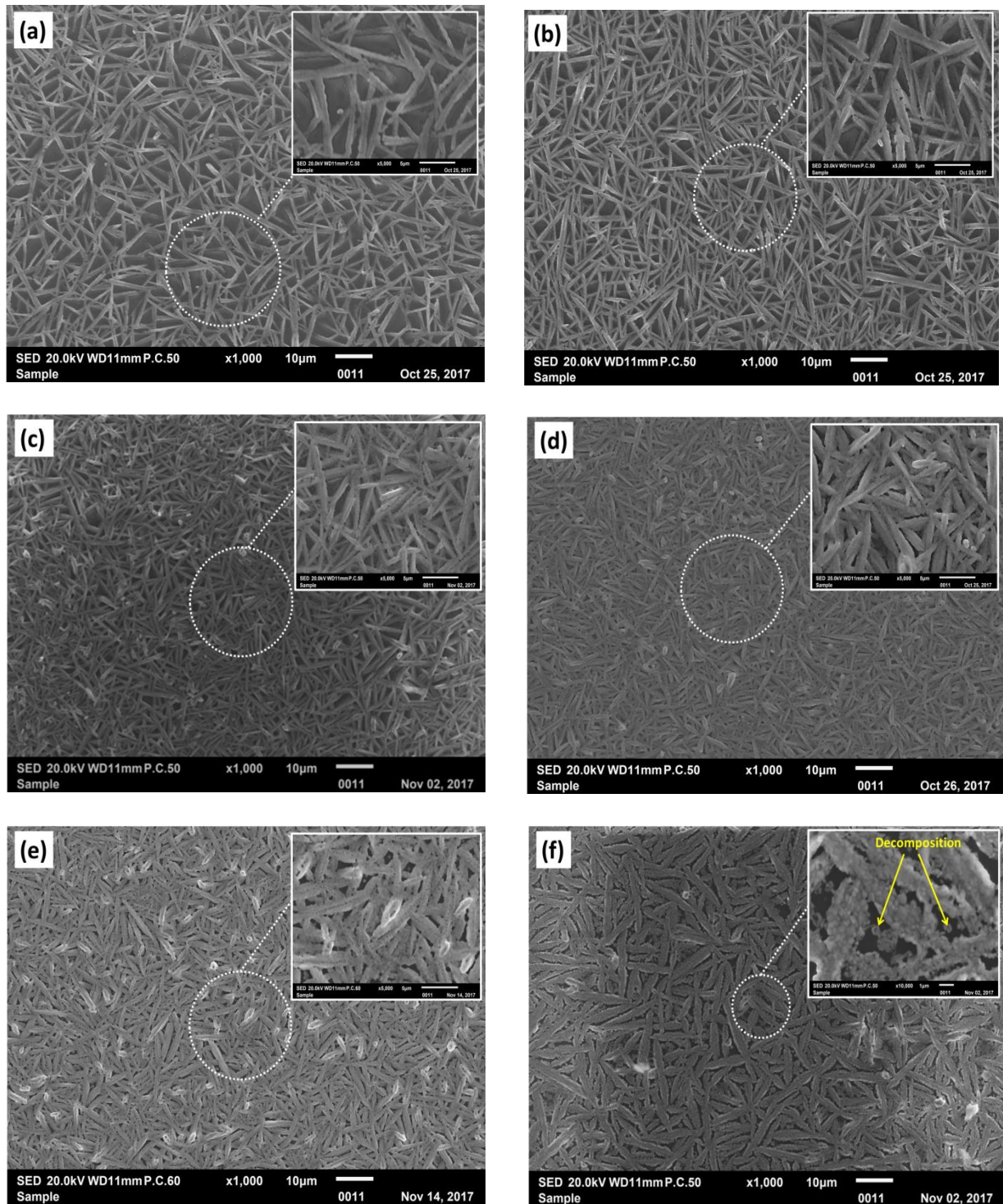
Pour expliquer ce constat, nous pensons qu'à basse température (50 °C) la vitesse d'évaporation lente du solvant DMF provoque un faible degré de sursaturation de la solution pérovskite [144,199] et par conséquent la cinétique de croissance des cristallites reste faible. De manière concordante, lorsque la température augmente jusqu'à 100 °C, l'évaporation du solvant DMF est accélérée, ce qui donne un état de la solution hautement sursaturé associé à une formation améliorée du site de nucléation. Ces sites de nucléation se lient étroitement les uns aux autres pour former des cristallites de grandes tailles [15,144,180,200–204]. En revanche, lorsque la température du flux d'air chaud dépasse 150 °C, l'évaporation ultra rapide du solvant DMF, ayant un point d'ébullition à 153 °C [202], conduit à une cristallisation immédiate suivie d'une sublimation relative [12,103,144] du composé organique d'iodure de méthylammonium (MAI). Ce comportement se produit au cours des 10 dernières secondes du



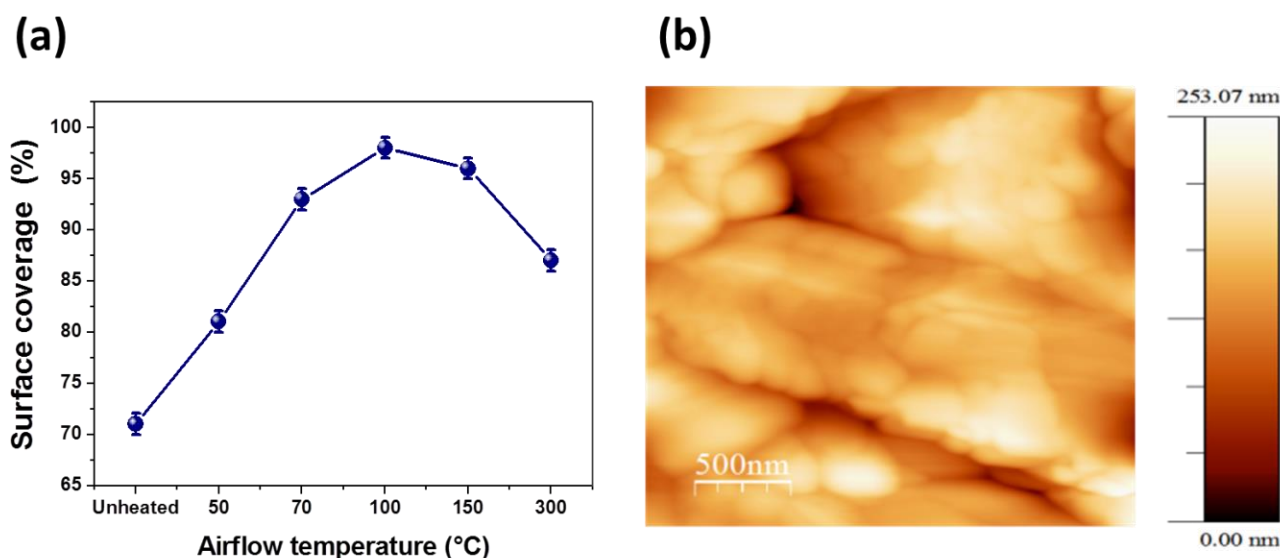
processus de flux d'air chaud car le point de sublimation de MAI est d'environ 290 °C [204]15]. En conséquence, une décomposition partielle de la structure pérovskite en phase  $\text{PbI}_2$  est obtenue. Cette décomposition est accompagnée par la formation des cristallites de petites tailles [205].

### III.A.4.2 Etude morphologique de surface

Pour mieux comprendre l'effet de flux d'air chaud sur la morphologie des films obtenus, nous présentons sur la **figure III. 16** les micrographies MEB des films de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  non soufflé et soufflés à différentes températures (de 50 à 300 °C). En se basant sur ces micrographies et à l'aide du logiciel ImageJ, nous exposons sur la **figure III.17a** la variation du taux de couverture de la surface des films en fonction de la température du flux d'air. Comme on peut le voir sur la **figure III.16a**, la micrographie du film non soufflé montre la formation des cristaux semblables à des fibres avec une porosité élevée associée à une faible couverture de la surface (33%). Dans ce cas, suite à un manque d'air chaud, la quantité résiduelle du solvant DMF entraîne une nucléation non satisfaisante. Cependant, la **figure III.16b** montre qu'une réduction relative de la porosité associée à une densification des cristaux a débuté à 50 °C. On observe alors une amélioration relative de la couverture de la surface qui atteint 81%. Plus particulièrement, une nucléation homogène et significative associée à une distribution uniforme des cristaux est obtenue lorsque la température du flux d'air chaud atteint 100 °C, comme s'est indiqué sur la **figure III.16d**. À cette température, une couverture optimale de la surface atteignant 98% est obtenue, révélant que le film pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  est hautement dense et homogène. Dans ce même contexte, l'analyse AFM du film  $\text{MAPbI}_3$  soufflé à 100 °C (**figure III.17b**) montre une rugosité de 41 nm, indiquant de nouveau une haute densité des cristaux qui présentent des formes analogues aux fibres. En revanche, si la température de soufflage est de 150 °C, la **figure III.16e** indique une légère réduction de la couverture de surface à 96% suite à une augmentation de la porosité. Ceci est probablement dû à l'évaporation rapide du solvant (DMF). Dans ce même contexte, si la température de soufflage est de 300 °C (**figure III.16f**), le vide dans les joints de fibres s'agrandit, la couverture de la surface chute jusqu'à 87% et des fissures sur la surface du film apparaissent (voir les flèches jaunes). À terme de cette étude, nous concluons que 100 °C est la température optimale qui permet de réaliser une évaporation adéquate du DMF nécessaire et suffisante pour atteindre un degré de sursaturation optimale de la solution de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ .



**Figure III. 16:** Images MEB des films de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  soumis au dépôt d'un flux d'air chaud: a) non soufflé, b) 50 °C, c) 70 °C, d) 100 °C, e) 150 °C et f) 300 °C.



**Figure III. 17:** a) La couverture de surface estimée par le logiciel ImageJ en fonction de la température du flux d'air. b) Image AFM du film MAPbI<sub>3</sub>, soufflé par le flux d'air à 100 °C.

### III.A.4.3 Analyse dispersive en énergie (EDS)

La **figure III.18** illustre les spectres EDS des pérovskites MAPbI<sub>3</sub>: a) non soufflé, b) soufflé à 100 °C et c) soufflé à 300 °C. Il est clair que les spectres EDS de cette figure indiquent la présence des principaux éléments de la pérovskite (C, N, I et Pb). D'autres éléments attribués au substrat de verre (Si, O, Ca, Na et Mg) sont aussi observés. Les pourcentages atomiques des éléments chimiques présents dans les films préparés sont indiqués dans le **tableau III.1**. Le rapport atomique de I sur Pb, dans le film non soufflé, est de 1:2.14. Cependant, dans l'échantillon soufflé à une température de 100 °C, le rapport atomique est plus proche de la valeur stœchiométrique qui est de 3:1. Ceci indique qu'une bonne stœchiométrie des éléments chimiques de la phase MAPbI<sub>3</sub> pourrait être obtenue par l'induction d'un soufflage d'air chaud de 100 °C. En revanche, le film soufflé à 300 °C a montré que le rapport I / Pb avait chuté à 1.46:1, ce qui indique que le film a été quasi-transformé de la phase pérovskite MAPbI<sub>3</sub> à la phase PbI<sub>2</sub> en raison de la sublimation relative de MAI.

Pour bien vérifier la distribution et l'homogénéité du plomb et de l'iode dans MAPbI<sub>3</sub>, on présente dans la **figure III.19** les cartographies élémentaires des films préparés. Si on considère le film soufflé à la température optimale de 100 °C, on voit bien que les éléments de plomb et de l'iode sont bien répartis dans la surface. Cela témoigne de la grande homogénéité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>.

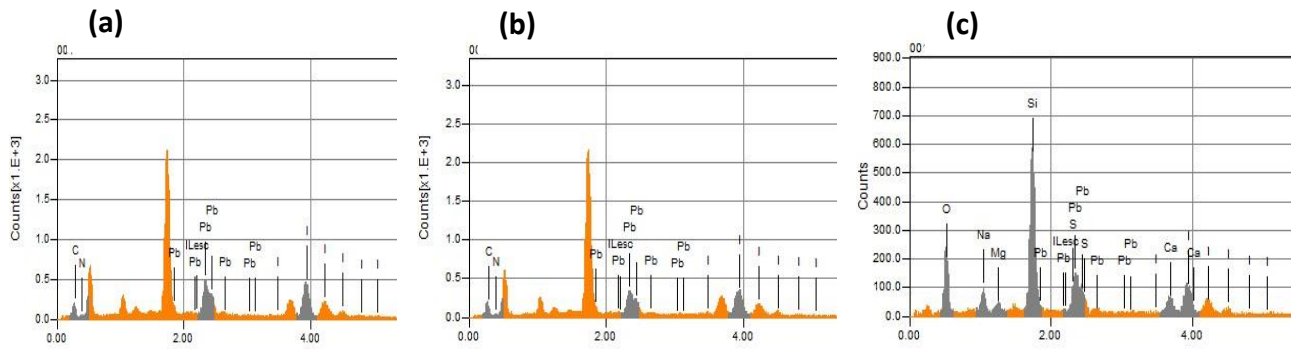


Figure III. 18: Les spectres EDS des films pérovskites: a) non soufflé, b) 100 °C et c) 300 °C.

Tableau III. 1: Les analyses de la composition chimique des films pérovskites: a) non soufflé, b) 100 °C et c) 300 °C.

Echantillon	% atomique	
	Pb	I
Non soufflé	14.28	30.65
100 °C	10.11	29.34
300 °C	40.41	59.31

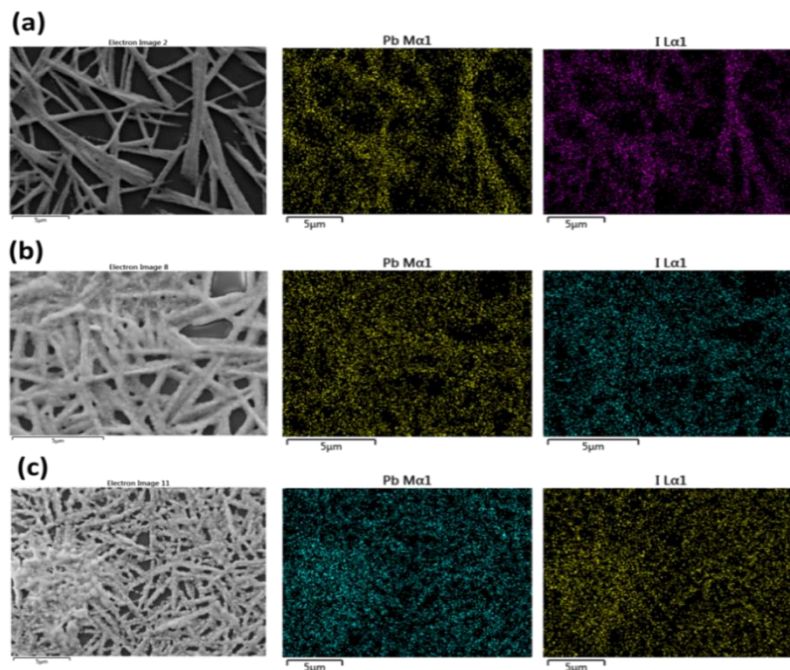
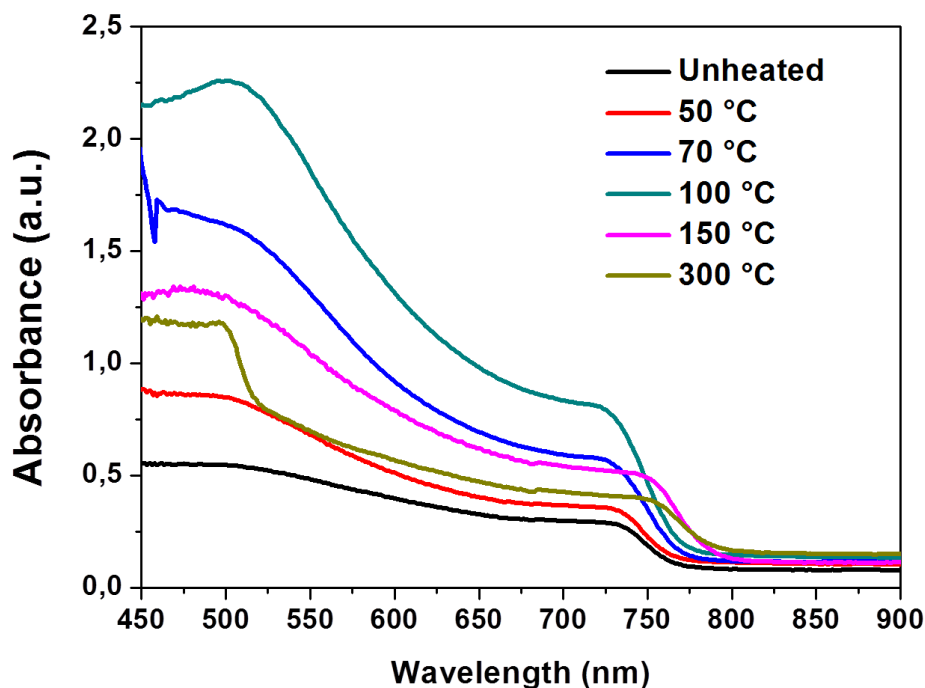


Figure III. 19: Les images MEB et les cartographies élémentaires (Pb et I) des films MAPbI<sub>3</sub> : a) non soufflé, b) 100 °C, c) 300 °C.

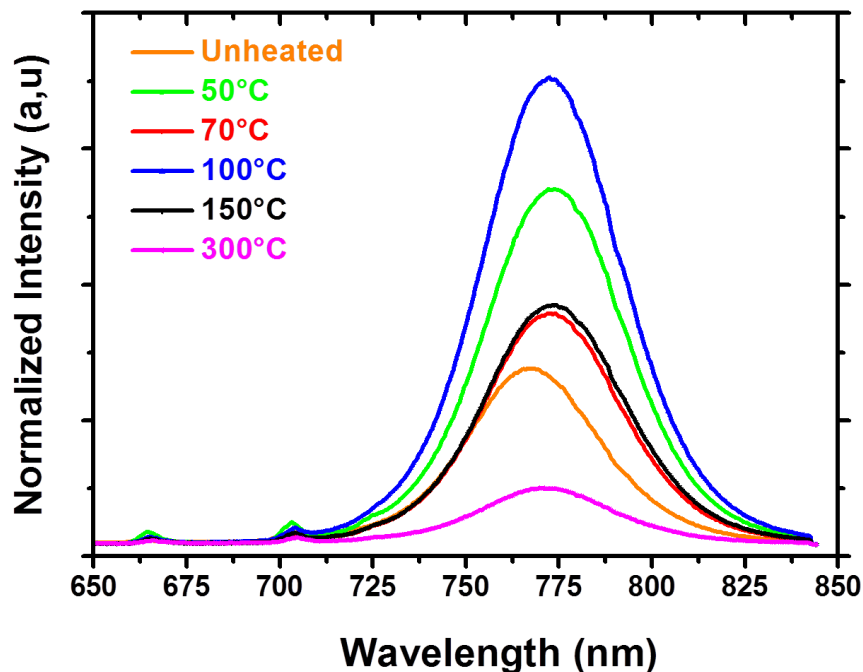
### III.A.4.4 Caractérisation optique

Pour étudier les propriétés optiques des films déposés sous flux d'air chaud, la **figure III.20** présente le spectre d'absorbance optique obtenue à différentes températures de flux d'air chaud impliqué. À partir de cette **figure III.20**, il est clair que la pérovskite non soufflée par l'air chaud présente une absorbance optique très faible. Cependant, lorsque la température du soufflage est augmenté de 50 jusqu'à 100 °C, une amélioration significative de l'intensité de l'absorbance dans la partie du spectre visible est observée. Évidemment, comme rapporté par les résultats de DRX et de MEB, cette amélioration de l'absorbance optique observée est attribuée à l'amélioration de la cristallinité des films [39] associée à une augmentation de la couverture de la surface des films qui atteint 98% à 100 °C. En revanche, la réduction de l'intensité de l'absorption optique observée à 150 °C indique le début de l'impact négatif du dépôt d'air chaud lorsque la température dépasse 100 °C. Dans ce contexte, lorsque la température atteint 300 °C, une réduction considérable de l'absorbance entre 496 et 754 nm est observée. Il est également évident qu'à cette température, un front d'absorption à 517 nm apparaît, indiquant la formation de la phase secondaire  $\text{PbI}_2$ , résultant de la décomposition partielle de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ . Ce dernier résultat est en bon accord avec les résultats DRX présentés précédemment.



**Figure III. 20:** Spectres d'absorption UV-Vis des films de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  non soufflés et soufflés à différentes températures de 50 jusqu'à 300 °C.

La **figure III.20** illustre les spectres PL de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> synthétisée en utilisant un dépôt sous flux d'air chaud à différentes températures. Comme le montre cette figure, 775 nm est la longueur d'onde au maximum du spectre d'émission de PL des films soufflés à différentes températures, tandis que le maximum du spectre de l'échantillon non soufflé se trouve à 770 nm. Il apparaît clairement que le pic de PL du film soufflé à 100 °C présente une intensité trois fois plus grande par rapport au film non soufflé, tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) reste typiquement constante. Ceci implique que les défauts non radiatifs dans le film pérovskite et la surface sont très faibles [206], confirmant ainsi une bonne cristallinité du film obtenu à 100 °C. Cependant, le film non soufflé présente un décalage « blue shift » de 773 à 768 nm, comme indiqué par les analyses d'absorption UV-vis, qui peut être attribué à l'effet du confinement quantique [73,207,208]. Il est bien connu que la température entraîne la croissance des cristallites et augmente ainsi la taille des cristallites. En fait, comme présenté dans les analyses DRX, la taille moyenne des cristallites décroît de 61 nm, dans l'échantillon soufflé à 100 °C, à 47 nm pour l'échantillon non soufflé [209,210]. Ce comportement a été également rapporté par de nombreux auteurs [73,209–211]. De plus, le film non soufflé présente une intensité d'émission de PL inférieure, indiquant l'existence de défauts des centres de recombinaison non radiatifs. Il est bien connu que les défauts sont responsables de la dégradation des films des pérovskites comme il a été rapporté dans la littérature [206,212].



**Figure III. 21:** Spectre de photoluminescence des films de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> non soufflé et soufflés à différentes températures de 50 jusqu'à 300 °C.

### III.A.5. Conclusion

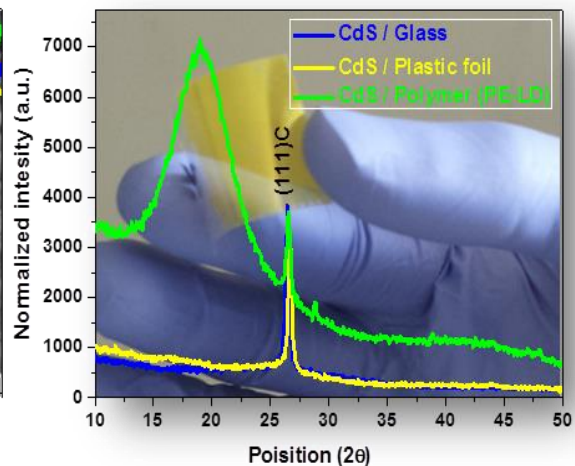
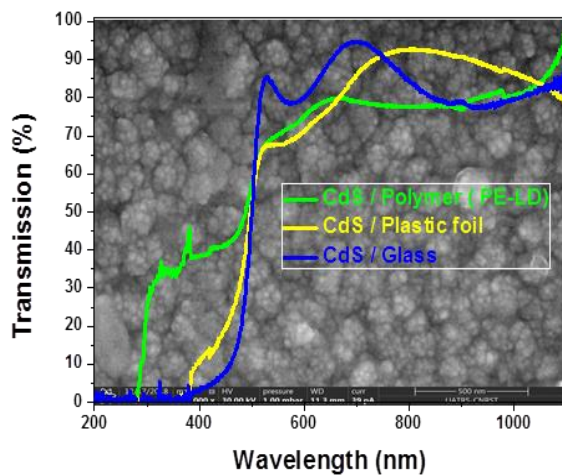
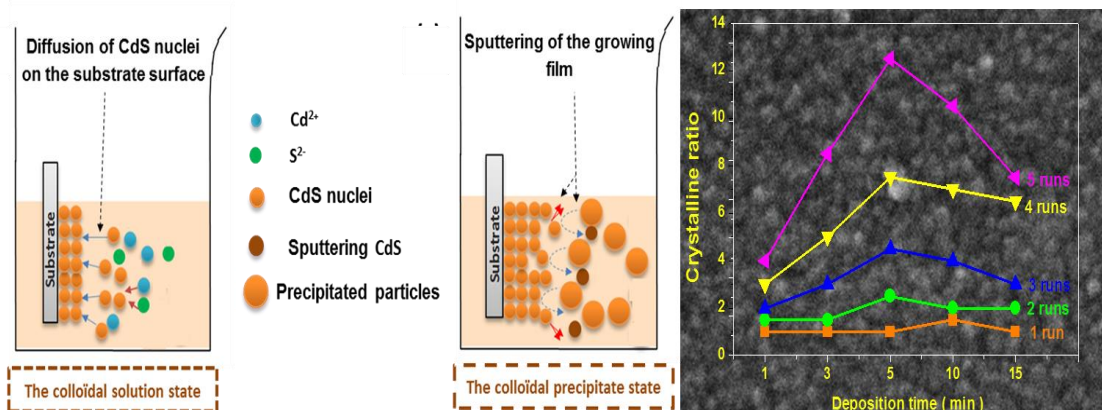
Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats de caractérisations structurales, morphologiques et optiques des pérovskites hybrides  $\text{MAPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) synthétisées (poudre et couches minces). Les résultats DRX confirment que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  a une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace ( $\text{I4/mcm}$ ), tandis que la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  adopte une structure cubique appartenant au groupe d'espace ( $\text{Pm3m}$ ). Quant aux mesures par spectrophotométrie UV-Vis, elles révèlent que les fronts d'absorptions des films pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  sont respectivement situés à environ 550 et 794 nm ce qui correspondent aux valeurs du gap optique de 2.27 et 1.58 eV. Le problème d'instabilité UV a été résolu par l'incorporation des atomes de bromures dans la matrice pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ . Une étude expérimentale basée sur les caractérisations structurales, morphologiques et optiques montre clairement que la photo-dégradation de la pérovskite est strictement liée à sa structure cristalline. En effet, une meilleure stabilité aux UV est observée pour la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  ayant une structure cubique. Cependant, les résultats montrent que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ , qui cristallise dans la structure tétragonale, est très sensible aux UV. Il s'en suit qu'au fur et à mesure que la fraction de bromure augmente, les analyses DRX des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  montrent l'émergence d'une transition structurale de la structure tétragonale ( $\text{I4/mcm}$ ) vers une structure cubique ( $\text{Pm3m}$ ) lorsque la fraction de bromure atteint 20%. À travers une étude expérimentale comparative basée sur des analyses DRX, MEB et UV-Vis, nous avons montré qu'il est possible d'améliorer efficacement la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  par l'incorporation d'une fraction de bromure optimale de 20%. Après avoir bien amélioré la stabilité UV de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$ , une approche alternative et reproductible pour la synthèse des films pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  de meilleure compacité a été rapportée dans ce chapitre. En effet, nous avons étudié l'effet du flux d'air chaud, mis lors de la croissance de films  $\text{MAPbI}_3$  par le procédé de revêtement par centrifugation, sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des films. Nous avons conclu que les propriétés de la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  dépendent fortement de la température du flux d'air chaud et que son optimisation a un effet bénéfique sur la qualité de la pérovskite. Les films fabriqués présentent une surface de couverture élevée avec une bonne cristallinité surtout lorsque la température du flux d'air est fixée à 100 °C. De plus, les films fabriqués à l'aide du flux d'air chaud, surtout à 100 °C, présentent une nucléation homogène significative, une distribution superficielle uniforme et une réduction importante de porosité associée à une grande couverture de la surface de 98%. À cette température, les propriétés optiques des films sont également améliorées. En outre, les

analyses de PL montrent une faible concentration des défauts non radiatifs lorsque la température du flux d'air est fixée à 100 °C. En revanche, lorsque la température est supérieure à 100 °C, une dégradation draconienne des films associée à la formation de la phase  $\text{PbI}_2$  a été constatée, en particulier à 300 °C.



# Partie B

## La couche ETL de sulfure de cadmium



### III.B.1 Introduction

Récemment, le CdS a été suggéré comme une couche de transport d'électrons pour remplacer celle de TiO<sub>2</sub> conventionnellement utilisée dans les cellules solaires à base de pérovskites hybrides [167–169]. Notant que lorsqu'on cherche à synthétiser des couches minces CdS par la technique CBD, on se heurte généralement à deux problèmes majeurs: i) le recuit thermique à haute température, étape classique pour l'amélioration de la cristallinité des films, induit généralement une forte diffusion thermique du Cd dans la couche absorbante [213]. Aditionnellement, cette étape de recuit thermique limite le dépôt de CdS sur des substrats souples [214], ii) le phénomène de sursaturation de la solution est responsable de la limitation d'épaisseur du film [161,215]. Afin de faire face à ces problèmes, dans cette deuxième partie du chapitre III, nous étudions l'effet de différents paramètres de synthèses, tels que le nombre de cycle, le temps de dépôt et le recuit thermique sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques, des films élaborés. L'objectif étant d'une part de pouvoir déposer du CdS à basse température et sans limitation d'épaisseur. D'autre part, l'objectif est de développer davantage le processus de croissance, basé sur la technique CBD, en étudiant l'effet de la température du bain sur les propriétés structurales et optiques des films. Le but étant d'optimiser la température de bain pour pouvoir déposer les films sur des substrats sensibles. Pour cela, nous rapportons ici les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces CdS déposées sur deux substrats flexibles différents: la feuille en plastique et le polymère à base du polyéthylène basse densité (PE-LD).

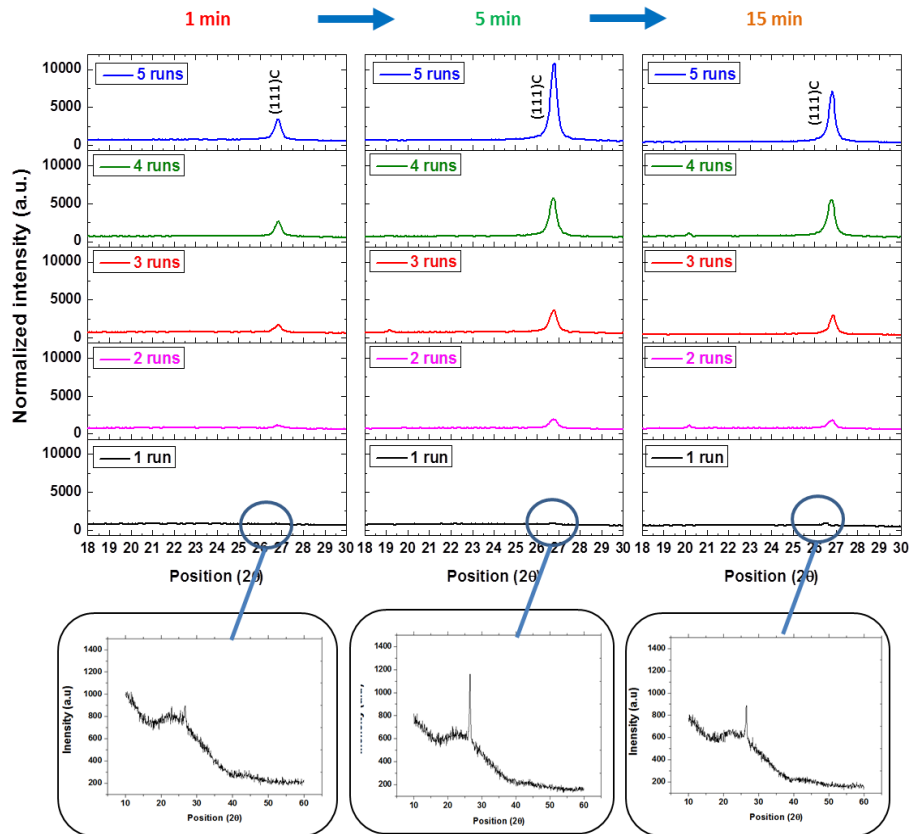
### III.B.2 Dépôt in situ des films minces CdS à basse température et sans limitation d'épaisseur: propriétés structurales et optiques

#### III.B.2.1 Analyse structurale

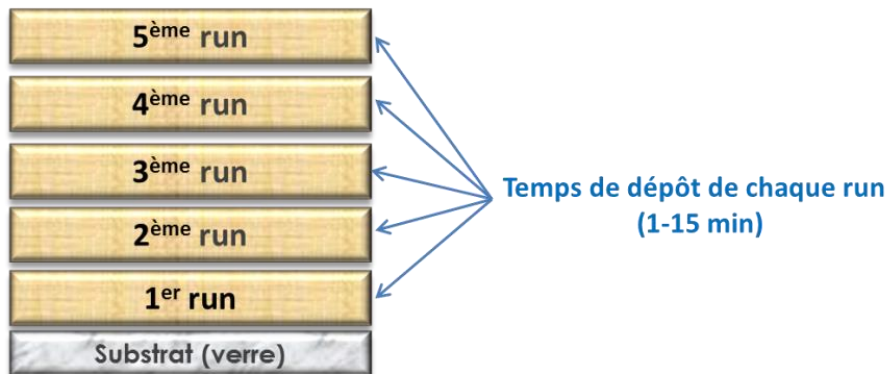
##### i) L'effet de nombre de cycles et de temps de dépôt

La **figure III.21** présente les profils de diffraction des rayons X des films minces de CdS déposés en plusieurs cycles (1 à 5 cycles en anglais runs) à différents temps de dépôts (1-15 min). Il convient de noter que chaque dépôt est caractérisé par le nombre de cycles et le temps de dépôt de chaque cycle comme illustré dans la **figure III.22**. Les diffractogrammes DRX de la **figure III.21** montre l'existence d'un seul pic à  $2\theta$  égal à  $26.55^\circ$ . En général, cette position angulaire peut être attribuée à la structure hexagonale ou cubique de la phase CdS. Cependant, comparée à la carte JCPDS N ° 80-0019 et comme suggéré par Mahdi et al. [216],

l'absence de pics (100) et (101) à 24.81 et 28.19° respectivement dans le diffractogramme de **figure III.21** confirme la formation d'une structure cubique CdS orientée suivant la direction [111]. Il est évident que l'intensité du pic observé dépend fortement du nombre de cycles et / ou du temps de dépôt. L'intensité la plus élevée est enregistrée lorsque le dépôt est effectué en 5 cycles de 5 minutes.



**Figure III. 21:** Diffractogrammes DRX des films minces CdS préparés à différents cycles et temps de dépôt.



**Figure III. 22:** Schéma présentatif d'un film mince préparé en plusieurs cycles (1-5 cycles) pendant un temps de dépôt (1-15 min).

Pour mieux illustrer la variation de la qualité cristalline en fonction de ces deux paramètres (nombre de cycles et le temps de dépôt), nous définissons le rapport cristallin (R) par l'équation suivante:

$$R = \frac{I_{(\text{nombre de cycle, temps de dépôt})}}{I_{(1 \text{ cycle, } 1 \text{ min})}} \quad (\text{III-1})$$

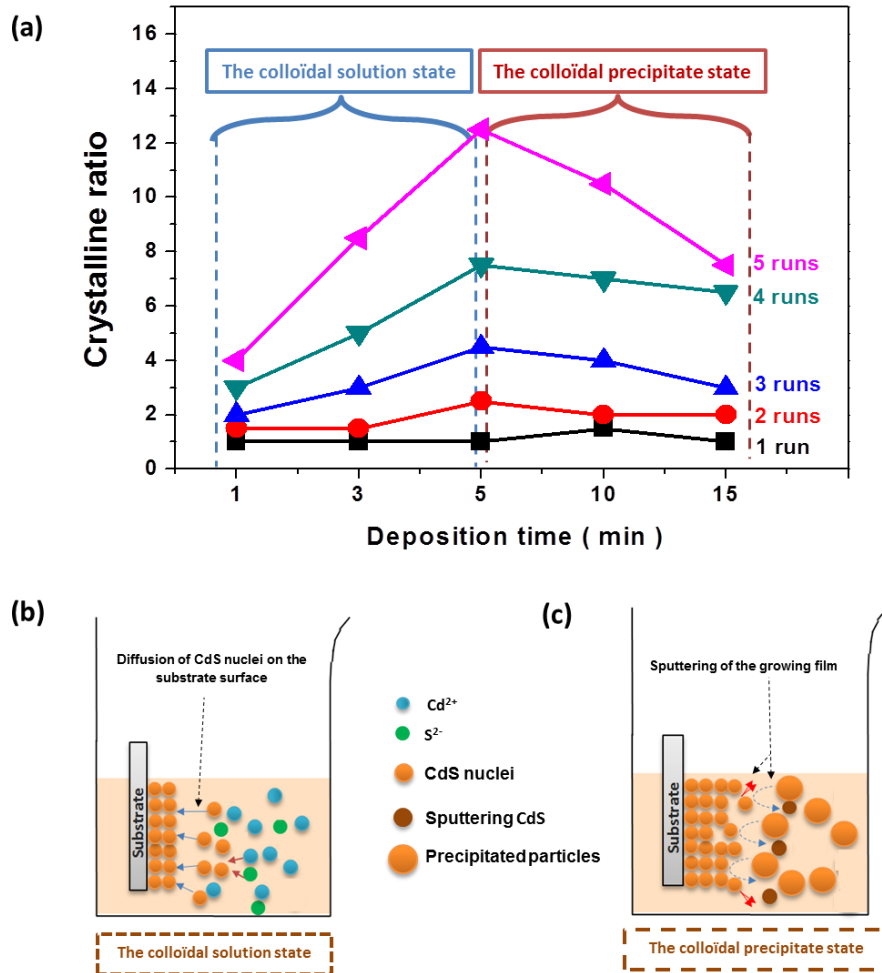
où  $I_{(\text{nombre de cycle, temps de dépôt})}$  est l'intensité de pic (111) à un nombre donné de cycles et de temps de dépôt,  $I_{(1 \text{ run, } 1 \text{ min})}$  est l'intensité de pic (111) obtenue pour l'échantillon synthétisé en un seul cycle pendant une minute.

La variation du rapport cristallin (R), déduite de la **figure III.21**, en fonction du nombre cycles et le temps de dépôt, est illustrée dans **figure III.23a**. Ce dernier montre clairement que, quel que soit le temps de dépôt, tous les films CdS déposés en un seul cycle présentent des rapports cristallins faibles ( $\sim 1$  x), indiquant une faible cristallinité des films. Ce comportement peut être attribué à la structure amorphe du substrat de verre [162,217]. Cependant, la figure montre également que le rapport cristallin de chaque échantillon augmente rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles. L'amélioration observée de la cristallinité des films est attribuée à: l'augmentation de la quantité de matière générée par l'addition du nombre de cycles. En effet dans le cas de plusieurs dépôts successifs, le premier dépôt joue le rôle d'une couche tampon préalablement cristallisée. A partir de la **figure III.23**, deux régions peuvent être clairement distinguées en fonction du temps de dépôt:

*i) Une région de la solution colloïdale* : observée lorsque le temps de dépôt est inférieur à 5 min, dans laquelle les films minces CdS sont formés à travers le mécanisme de nucléation / croissance [218]. En fait, juste après l'ajout de l'ammoniac, des nucléons diffusent en surface du substrat, puis croissent pour former les premières monocouches atomiques donnant naissance au film de CdS (voir **figure III.23b**). Dans cette région, une augmentation du rapport cristallin est observée lorsque le temps de dépôt augmente jusqu'à 5 minutes, considéré comme le temps de dépôt optimal. Ce comportement a également été rapporté par de nombreux auteurs [161,215].

*ii) Une région de la précipitation colloïdale* : qui se produit lorsque le temps de dépôt dépasse 5 min. En effet, cet état est initié par l'apparition du phénomène de sursaturation de la solution, où les particules précipitées viennent relativement de pulvériser le film formé (voir **figure III.23c**), ce qui conduit à la réduction de l'épaisseur du film et aussi du rapport cristallin observée expérimentalement. Un comportement similaire a été constaté par S. Tec-Yama et al. [219].

Sur la base de ces résultats, nous pouvons affirmer que le dépôt en plusieurs cycles, avec un temps de dépôt inférieur ou égal à 5 min, est préférable pour éviter le phénomène de sursaturation de la solution. Selon la **figure III.23a**, 5 minutes sont considérées comme le temps de dépôt optimal permettant la formation de couches de CdS avec la meilleure cristallinité.



**Figure III. 23:** a) Variation du rapport cristallin en fonction du nombre de cycles et le temps de dépôt. Représentation schématique des états de croissance: b) l'état de la solution colloïdale, c) l'état de la précipitation colloïdale.

**ii) L'effet de recuit thermique**

La **figure III.24a** illustre les diagrammes DRX correspondant aux films minces de CdS (3 cycles / 5 min) brut et recuits sous atmosphère naturelle pendant une heure à différentes température (100, 300, 400 et 550 °C). Comme illustré sur cette figure, un seul pic extrêmement intense à 26.55 ° est observé aussi bien pour le film brut que pour les films recuits à des températures inférieures ou égales à 400 °C. En se basant sur la carte JCPDS

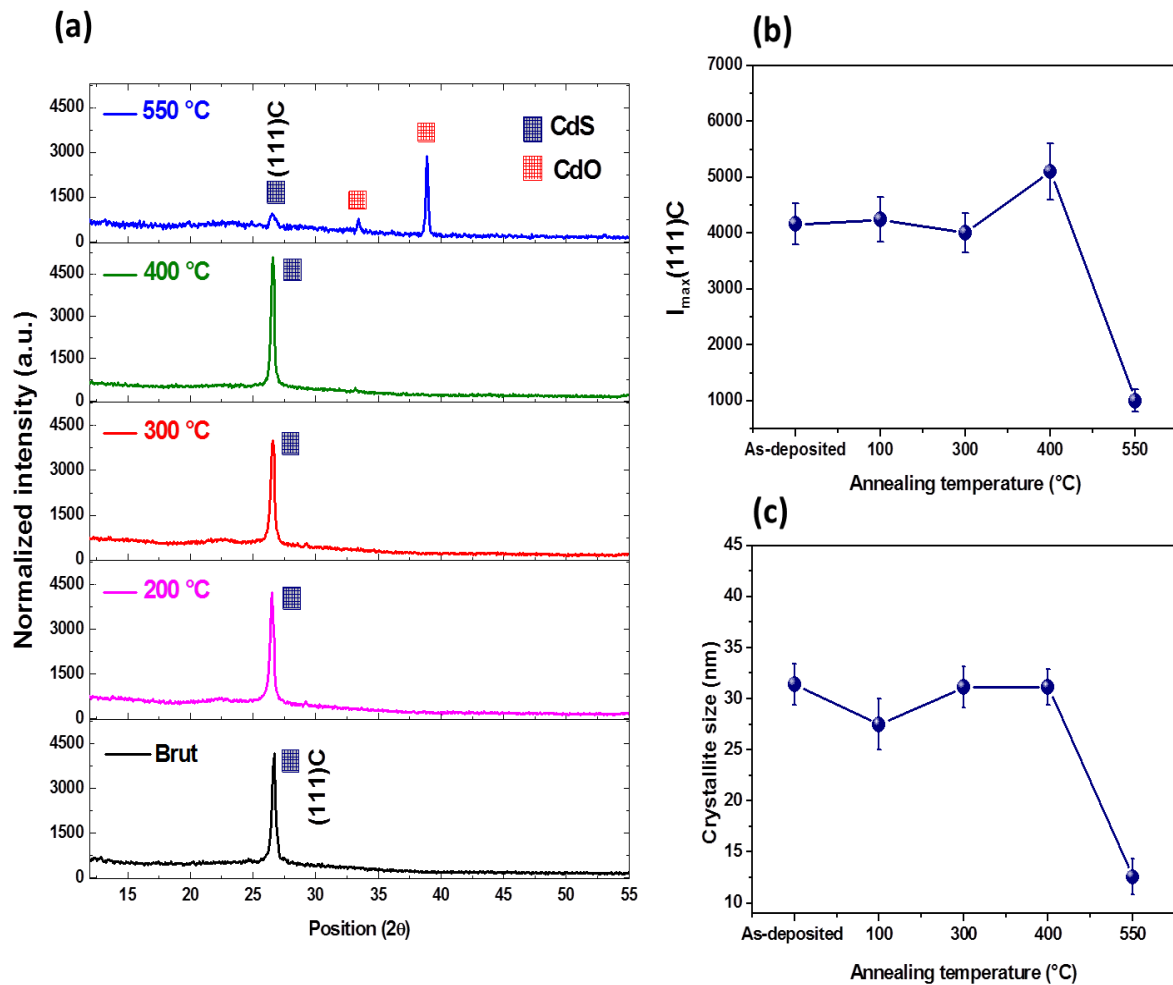
N ° 80-0019, le pic observé est attribué au plan (111) de la structure cubique du CdS. Comme le montre la **figure III.24b**, une légère augmentation de l'intensité du pic (111) est constatée lorsque la température augmente jusqu'à 400 °C. Ceci révèle que la cristallisation du film CdS a eu lieu tout au long de la surface du substrat par réaction de la surface avec des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  sous l'effet de la température du bain et du substrat qui doit être maintenue à 65 °C. En revanche, le film recuit à la température de 550 °C montre une réduction spectaculaire de l'intensité du pic (111) et l'apparition de nouveaux pics majeurs situés aux positions angulaires de 32.80 et de 38.05°. Par le biais de la carte JCPDS N° 78-0653, ces deux derniers pics indiquent la formation de la phase CdO attribuées à l'oxydation du CdS. Cette oxydation a eu lieu car le recuit a été effectué à haute température et en présence de l'oxygène ambiant [220,221]. De ce fait, nous pouvons affirmer que le traitement de recuit améliore légèrement la cristallinité lorsque la température est inférieure à 400 °C; néanmoins, il devient destructeur et entraîne la formation d'autres phases secondaires lorsque la température est supérieure à 400 °C.

Selon les données DRX du plan (111) de la structure cubique de la phase CdS, la taille des cristallites pourrait être calculée à l'aide de la formule de Scherrer suivante:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-2})$$

Où  $\lambda$  (1.5406 Å) est la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction en radians.

La **figure III.24c** montre la variation de la taille des cristallites de CdS en fonction de la température de recuit. Aucun changement remarquable de la taille des cristallites (environ 30 nm) n'est observé lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 400 °C. Cependant, le film recuit à 550 °C, présente une très petite taille de cristallite indiquant le phénomène de décomposition drastique de CdS en phase CdO. Ces observations montrent clairement que notre procédé permet de déposer des films de CdS avec une bonne cristallinité sans avoir recours au traitement de recuit post-dépôt. Ainsi, il est alors possible de réaliser les dépôts de CdS à une température plus basse et donc sur des substrats sensibles ou souples.

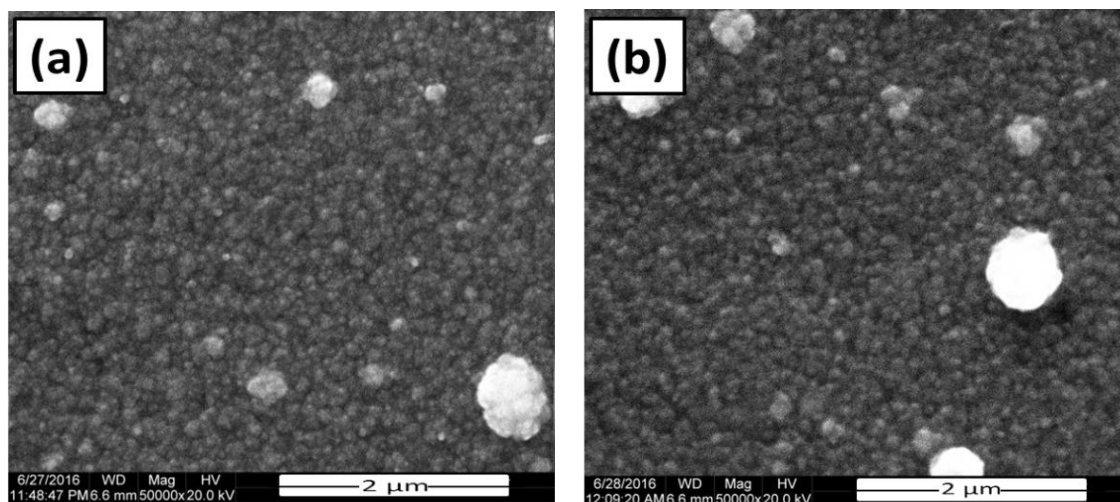


**Figure III. 24:** Analyse par diffraction des rayons X des films minces de CdS : (a) diffractogrammes DRX des films mince CdS recuit à différentes températures, (b) variation de l'intensité maximale du pic (111) en fonction de la température de recuit, (c) variation de la taille de cristallites avec la température de recuit.

### III.B.2.2 Étude morphologique

#### i) L'effet de recuit thermique

Pour étudier l'effet du recuit sur les caractéristiques morphologiques des couches minces de CdS, la **figure III.25** présente les micrographies MEB de la surface des échantillons : a) brut et b) recuit à 400 °C. Dans les deux échantillons, une distribution homogène des grains nanométriques est observée avec une excellente couverture uniforme de la surface du film. De plus, les surfaces sont lisses et denses; et aucun changement morphologique évident n'est observé avant et après un traitement de recuit.

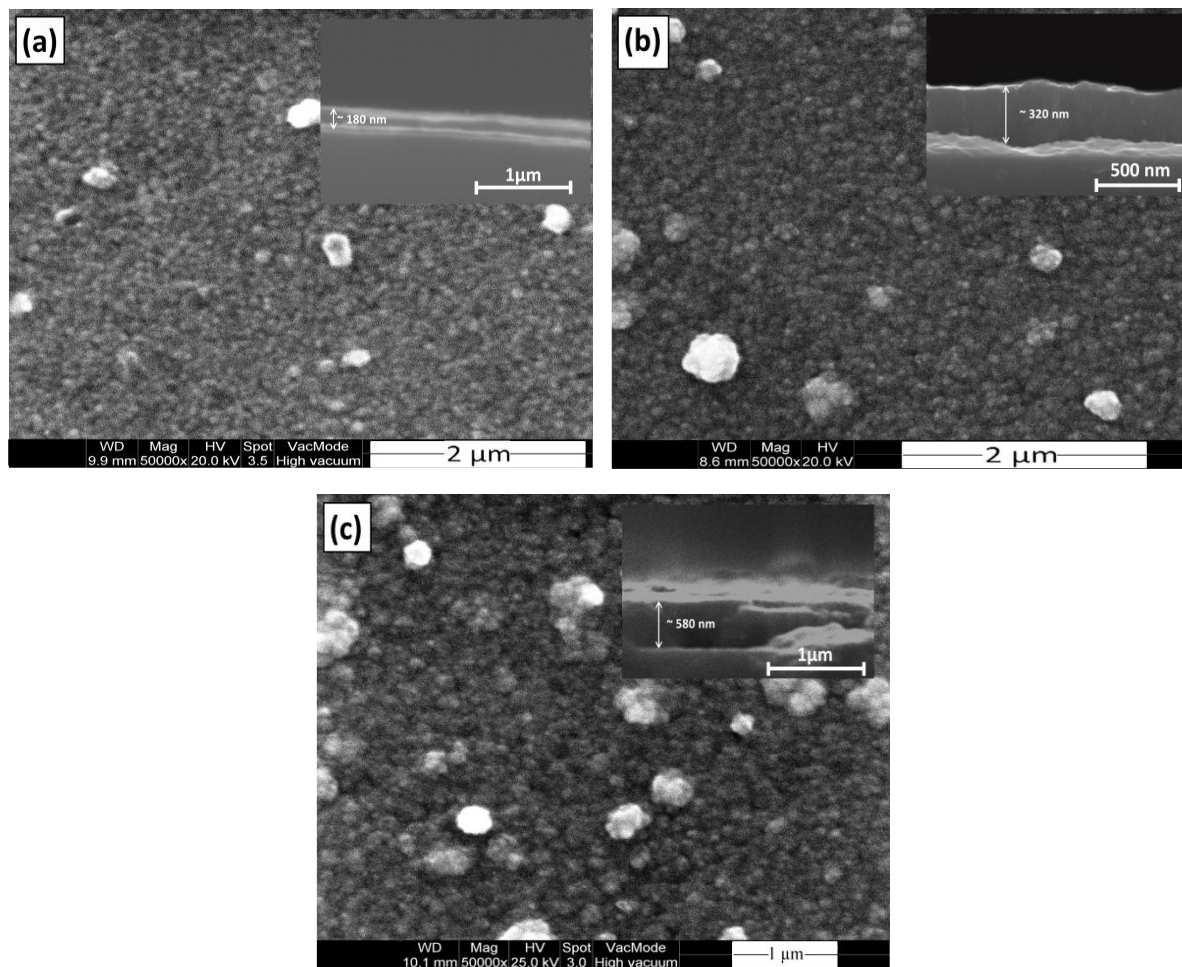


**Figure III. 25:** Micrographies MEB de couches minces CdS: (a) brute et (b) recuite à 400 °C.

*ii) L'effet de nombre de cycles et de temps de dépôt*

La **figure III.26** présente les micrographies MEB (a, b et c) et les vues en coupe transversale des films minces de CdS préparés à différents nombres de cycles (1, 3 et 5 cycles). Le temps de dépôt optimal de 5 min a été adopté. Les micrographies montrent des microstructures denses, des surfaces lisses et relativement exemptes de porosité. Dans chaque échantillon, les grains sont bien définis, sphériques et de taille homogène. Il convient de noter que l'augmentation du nombre de cycles n'induit pas d'effet significatif sur la taille des grains. Cependant, quelques particules agglomérées sont observées sur la surface. Elles sont probablement attribuées au phénomène de la solution sursaturée qui se produit à la fin du temps de dépôt (pour chaque cycle). Sur la base des images MEB en coupe transversale, nous avons relevé les valeurs d'épaisseur de film de 180, 320 et 580 nm pour les films ayant subi 1, 3 et 5 cycles respectivement.

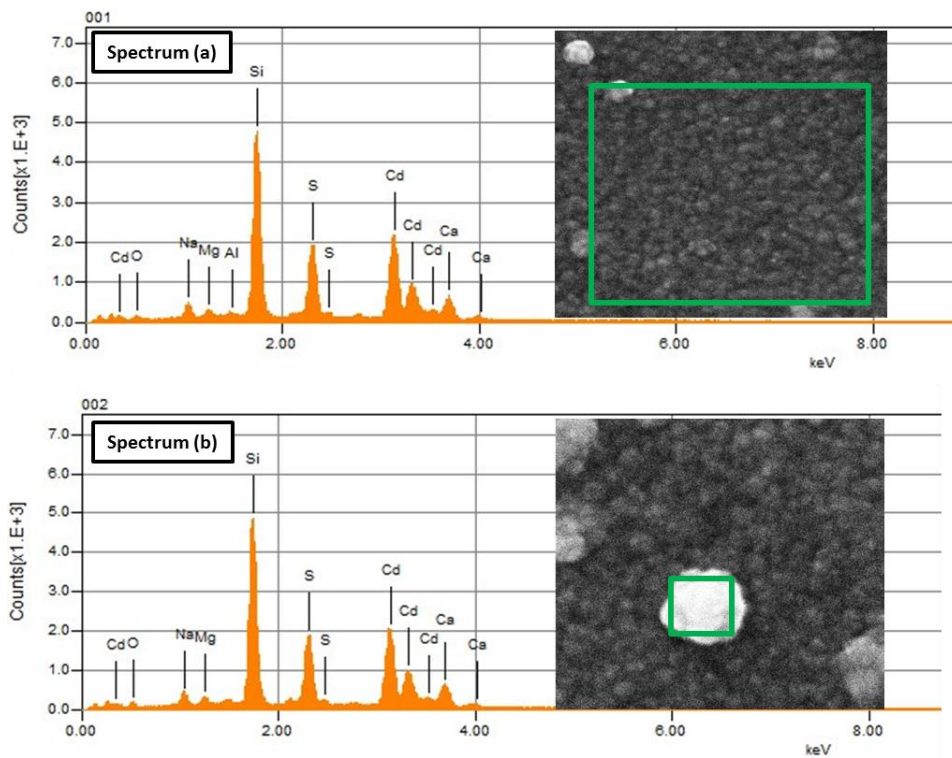




**Figure III. 26:** Micrographies MEB : vue de la surface et de la tranche des films minces CdS: (a) 1 cycle (b) 3 cycles et (c) 5 cycles.

### III.B.2.3 Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS)

La **figure III.27** présente les résultats de l'analyse EDS réalisée sur les deux différentes zones du film mince CdS : la structure CdS (spectre « a ») et les particules agglomérées (spectre « b »). De même, on présente dans le **tableau III.2** la composition chimique (pourcentage massique et atomique) des deux zones. Il semble que les deux zones soient constituées de Cd et de S avec quelques pics supplémentaires de Si, O, Al, Na et Mg attribués aux éléments chimiques du substrat de verre. Il est clair que le pourcentage atomique moyen de S / Cd dans les deux zones étudiées se situe dans un rapport quasi stœchiométrique d'environ 0.97.



**Figure III. 27:** Analyse EDS réalisée sur les deux zones de la surface du film mince CdS : la structure CdS (spectre « a ») et la particule agglomérée (spectre « b »).

**Tableau III. 2:** Les analyses de la composition élémentaire de la structure CdS et des particules agglomérées.

	% Atomique		% massique	
	Cd	S	Cd	S
<b>Structure CdS</b>	50.72	49.27	78.29	21.70
<b>Particule agglomérée</b>	50.59	49.40	78.22	21.77

### III.B.2.4 Caractérisations optiques

Les épaisseurs des films ( $d$ ) sont calculées à partir des franges d'interférence de transmittance qui apparaissent entre 530 et 1100 nm, à l'aide de l'équation suivante [222,223]:

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{(III-3)}$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction correspondant aux deux maxima (ou minima) adjacents situés aux longueurs d'onde de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  respectivement.

$M = 1$  pour deux extrêmes adjacents du spectre de transmittance (max – max ou min – min) et  $M = 1/2$  pour deux extrêmes adjacents différents (max – min ou min – max) [224].

L'indice de réfraction ( $n$ ) du film sur la région transparente peut être calculé à l'aide de l'équation [222,223]:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

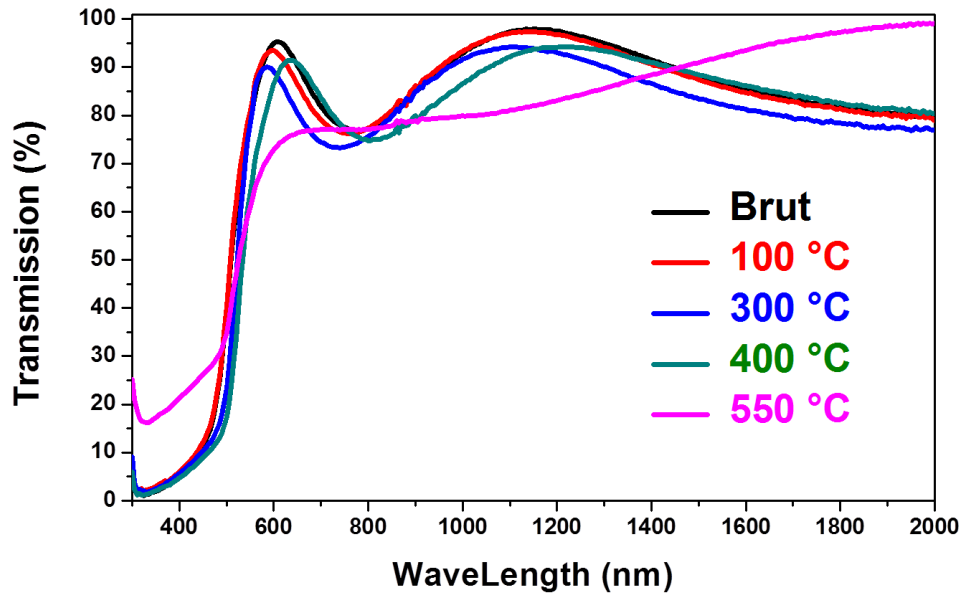
Où  $s$  est l'indice de réfraction du substrat (dans notre cas,  $s = 1.51$ ) et  $N$  est donné par [46]:

$$N = \frac{2s(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(s^2 + 1)}{2} \quad (\text{III-5})$$

Où  $T_M(\lambda)$  et  $T_m(\lambda)$  sont les valeurs de transmittance aux maxima et minima des franges d'interférence. Les valeurs d'indice de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  du film mince CdS (3 cycles, 5 min) s'avèrent être de 2.11 et 2.06.

### ii) *L'effet de recuit thermique*

La **figure III.28** montre les spectres de transmittance optique des films minces CdS, brut et recuits à différentes températures, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 2000 nm. Il est clair que les films (brut, 200, 300 et 400 °C) montrent une transmittance moyenne élevée similaire d'environ 80% dans les régions: visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique, et présentant une coupure nette à environ 550 nm. Par conséquent, aucune amélioration supplémentaire sur la transmittance du film n'est apporté par l'étape de recuit thermique post-dépôt. Les transmittances moyennes et les épaisseurs mesurées des films sont reportées dans le **tableau III. 3**. La transparence moyenne élevée (~ 80%) et les franges d'interférence apparentes dans les régions visible et proche infrarouge de tous les films CdS (à l'exception du film recuits à 550 °C) attestent que la lumière est moins dispersée et que les surfaces du film sont lisses et homogènes avec une épaisseur moyenne d'environ (254 nm) [224]. Cependant, lorsque la température de recuit atteint 550 °C, une réduction importante de la transmittance optique (70%) et de l'épaisseur (219 nm) est constatée. Comme indiqué préalablement par les analyses DRX, les changements observés (la transmittance et l'épaisseur) à une température de recuit élevée (550 °C) sont vraisemblablement attribués à la décomposition du film CdS en phase CdO.



**Figure III. 28:** Spectres de transmittance des films minces CdS : brut et recuits à différentes températures.

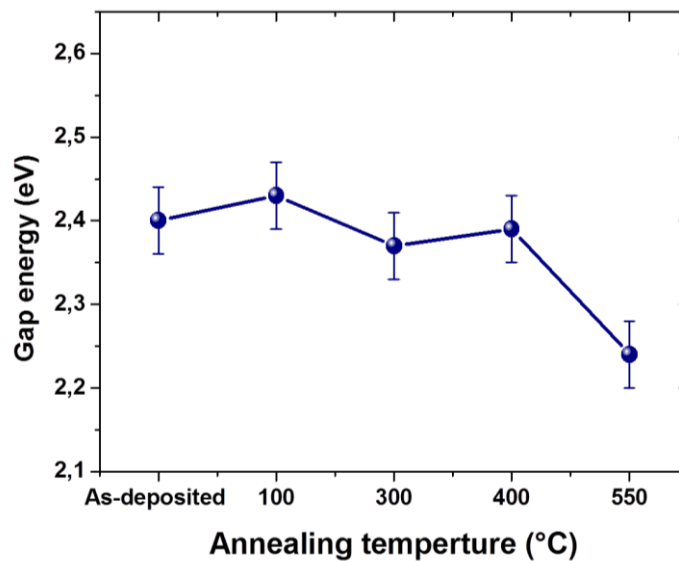
**Tableau III. 3:** Les épaisseurs calculées et les transmittances moyennes des couches minces de CdS : brut, recuits à 100, 300, 400 et 550 °C.

Echantillon	Épaisseur (nm)	$T_{\text{moy}}(\%)$ (spectre visible)
Brut	$254 \pm 4$	82
100 °C	$251 \pm 4$	81
300 °C	$253 \pm 4$	80
400 °C	$259 \pm 4$	79
550 °C	$219 \pm 4$	70

Les valeurs de la bande interdite optique ( $E_g$ ) des films CdS ont été estimée à partir de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  selon l'expression:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-6})$$

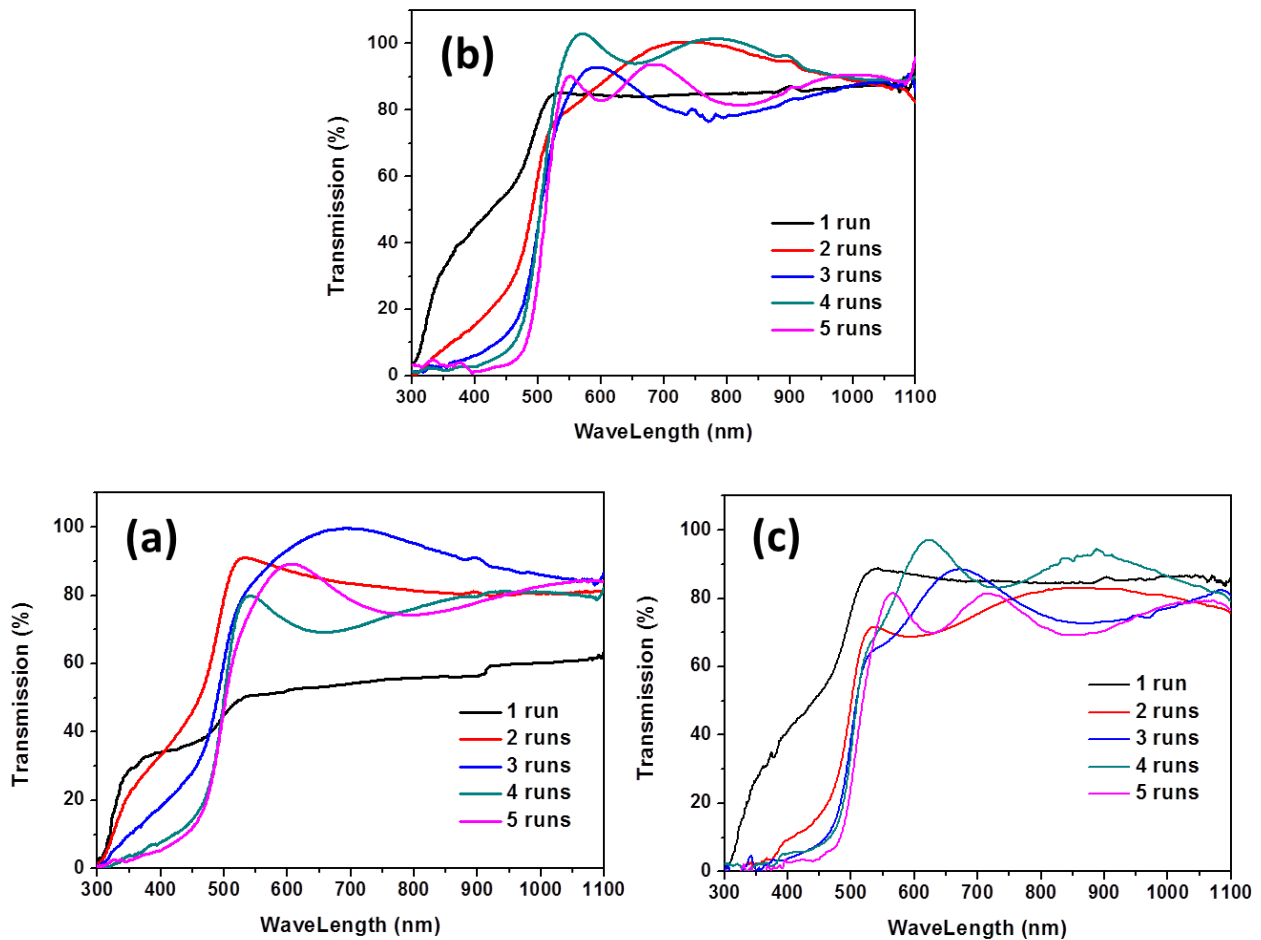
Où  $h\nu$  est l'énergie des photons,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $A$  est une constante.  $E_g$  est déterminé en extrapolant la partie linéaire du spectre à des coefficients d'absorption nuls. L'interception sur l'axe des énergies donne la valeur de l'énergie de la bande interdite. Comme on peut le déduire de la **figure III.29**, aucun changement significatif des valeurs du gap optique  $E_g$  (environ 2.41 eV) n'est observé entre le film brut et les films recuits jusqu'à 400 °C. Cependant, l'énergie de la bande interdite de 2.24 eV obtenue pour le film recuit à 550 °C correspond bien à la valeur du gap optique de la phase CdO rapportée dans la littérature [225].



**Figure III. 29:** Variation de l'énergie du gap optique des films minces de CdS recuits à différentes températures.

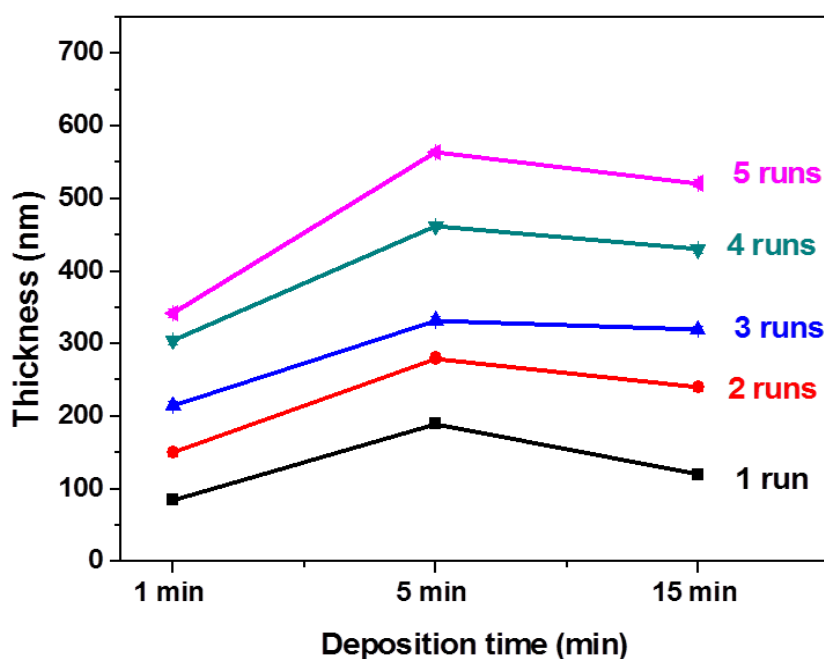
*ii) L'effet de nombre de cycles et de temps de dépôt*

La **figure III.30** présente les spectres de transmittance, dans des longueurs d'onde comprises entre 300 et 1100 nm, des couches minces CdS préparées à différents nombres de cycles et de temps de dépôt. En augmentant le nombre de cycles de 1 à 5, la transmittance moyenne, à une longueur d'onde supérieure à 500 nm, est augmentée de 55 à 91%, de 80 à 94% et de 74 à 86% lorsque les temps de dépôt sont de 1 min (**figure III.30a**), 5 min (**figure III.30a**) et 15 min (**figure III.30a**) respectivement. La transmittance optique la plus élevée (94%) est enregistrée lorsque le dépôt est effectué en 4 cycles de 5 min. En revanche, tous les films minces à base d'un seul cycle préparés pendant les temps de dépôt de 1, 5 ou 15 min présentent une forte queue de transmittance dans la plage de 300 à 500 nm, indiquant que les films sont plus minces et présentent une faible cristallinité [226]. Cependant, lorsque le nombre de cycles varie de 2 à 5, tous les spectres montrent une forte chute au bord de la bande avec un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce décalage est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur du film, comme cela a été rapporté par de nombreux auteurs [223,224]. Cependant, les franges d'interférence aperçues attestent de la meilleure qualité du film [224,227].



**Figure III. 30:** Spectres de transmittance des couches minces CdS synthétisées à différents nombres cycles et temps de dépôt: (a) 1 min, (b) 5 min et (c) 15 min.

La **figure III. 31** présente l'évolution de l'épaisseur des films en fonction du nombre de cycles et le temps de dépôt. On note que quel que soit le nombre de cycles: i) l'épaisseur du film augmente en fonction du temps de dépôt jusqu'à 5 min; parce que, dans cette plage de temps de dépôt, le film se développe à l'état de solution colloïdale. Les épaisseurs des films estimées à 5 minutes sont de 190, 280, 332, 462 et 564 nm lorsque le nombre de cycle est de 1, 2, 3, 4 et 5 cycles, respectivement; ii) l'épaisseur du film est légèrement réduite lorsque le temps varie de 5 à 15 min. Ce comportement étrange est dû au phénomène de sursaturation de la solution survenu à l'état de la précipitation colloïdale, où les particules précipitées viennent relativement pulvériser le film en croissance. Par conséquent, les résultats présentés dans la **figure III. 31** sont d'une grande importance pour la synthèse des films CdS ayant une épaisseur souhaitée tout en évitant le phénomène de sursaturation de la solution. D'une part, il est recommandé d'optimiser le temps de dépôt à 5 min. D'autre part, le nombre de cycles peut être varié pour atteindre l'épaisseur de film souhaitée.



**Figure III. 31:** Variation de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles et le temps de dépôt.

Les valeurs du gap optique ( $E_g$ ) des couches minces de CdS préparées à différents nombre de cycles et temps de dépôt sont reportées dans le **tableau VI.33**. Une nette réduction du gap optique est observée lorsque le temps de dépôt augmente jusqu'à 5 minutes pour tous les nombres de cycles. Ce changement observé est probablement attribué à: i) l'augmentation de l'épaisseur du film [223] (**figure III. 31**) et / ou ii) l'amélioration de la cristallinité du film [36].

**Tableau III. 4:** Les valeurs du gap optique des couches minces de CdS préparées à différent nombre cycle et temps de dépôt.

Films CdS	1 min	5 min	15 min
1 cycle	2.62 eV	2.44 eV	2.45 eV
2 cycles	2.49 eV	2.43 eV	2.44 eV
3 cycles	2.45 eV	2.42 eV	2.43 eV
4 cycles	2.43 eV	2.42 eV	2.42 eV
5 cycles	2.42 eV	2.41 eV	2.42 eV

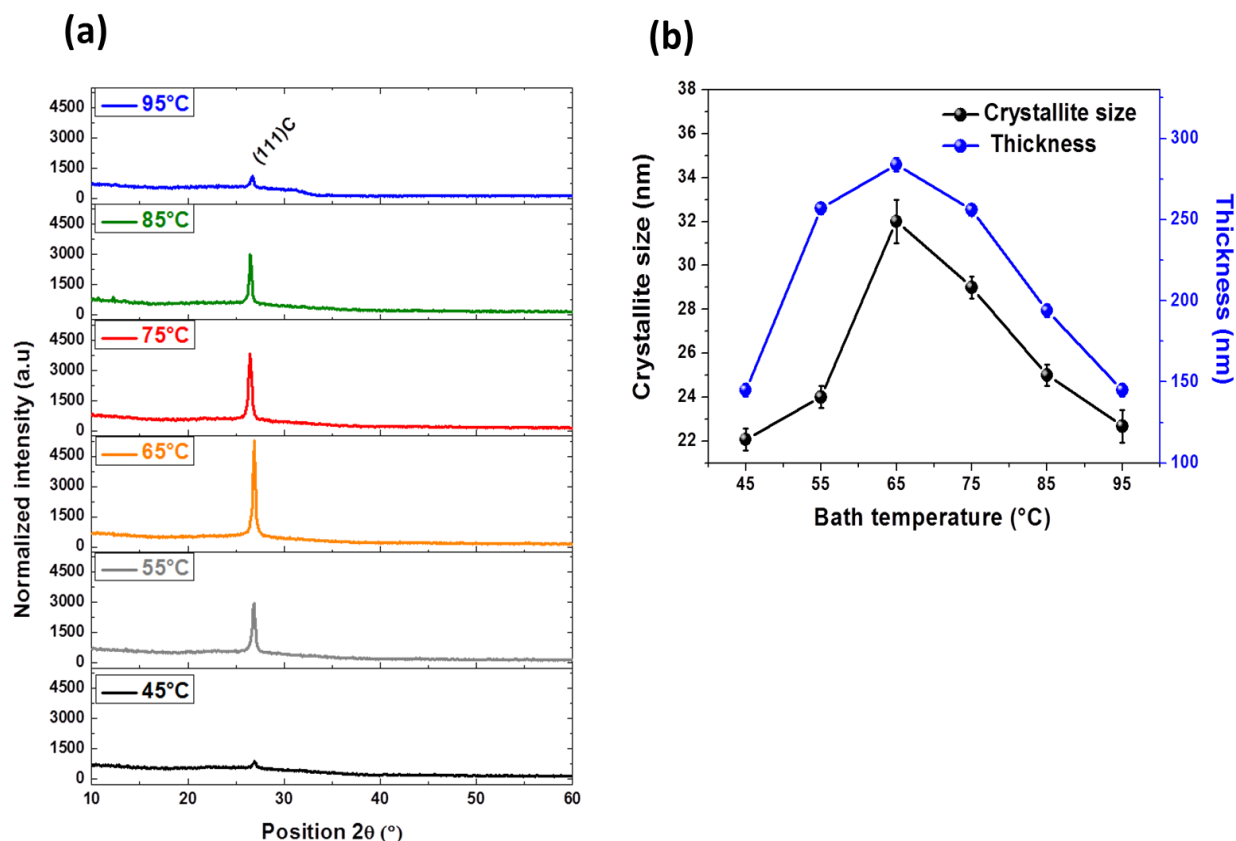
### III.B.3 Croissance CBD de CdS à basse température sur des substrats souples: caractérisations structurales et optiques

#### III.B.3.1 Effet de la température du bain

##### III.B.3.1.1 Analyse structurale

La **figure III.32a** illustre les diagrammes DRX des films minces de CdS synthétisés à différentes températures de bain allant de 45 à 95 °C. Le pic enregistré à 26.55 ° dans tous les échantillons est attribué au plan (111) de la structure cubique CdS (fiche JCPDS N° 80-0019). Comme le montre cette figure, lorsque la température du bain augmente de 45 à 65 °C, l'intensité maximale du pic (111) est augmentée de manière intensive, indiquant une amélioration de la cristallinité du film. Cependant, lorsque la température du bain devient supérieure à 65 °C, on observe une réduction drastique de l'intensité maximale de ce pic. Pour expliquer ce changement de cristallinité, nous présentons dans la **figure III.32b** la variation de l'épaisseur (estimée par les formules III-3, III-4 et III-5) et de la taille des cristallites (estimée par la formule de Scherrer), en fonction de la température du bain. Il est clair que les courbes relatives à la taille des cristallites et à l'épaisseur en fonction de la température sont de forme semblable (courbe en cloche). En effet, lorsque la température du bain varie de 45 à 65 °C, la taille des cristallites et l'épaisseur de la couche augmentent de 22 à 32 nm et de 145 à 284 nm, respectivement. Cependant, les deux paramètres diminuent simultanément pour des températures supérieures à 65 °C. Un comportement similaire a été rapporté par C.D. Lokhande et al. [228–230]. Nous pensons que la faible taille de cristallite observée à basse température (45 °C) révèle une cinétique de croissance retardée qui peut être attribuée à l'insuffisance de la libération d'anion de sulfure ( $S^{2-}$ ) et du cation métallique ( $Cd^{2+}$ ) par l'agent complexant qui est l'ammoniac. L'augmentation donc de la température du bain jusqu'à 65 °C pourrait améliorer la cinétique de libération des ions ( $S^{2-}$  et  $Cd^{2+}$ ), conduisant à l'élargissement observé de la taille des cristallites et de l'épaisseur de la couche. Notant qu'à une température relativement élevée (supérieure à 65 °C), une évaporation ultra rapide du solvant de l'ammoniac se produit, ce qui entraîne une mauvaise libération des deux ions; il en résulte un film plus mince avec une petite taille de cristallite [215,230,231].

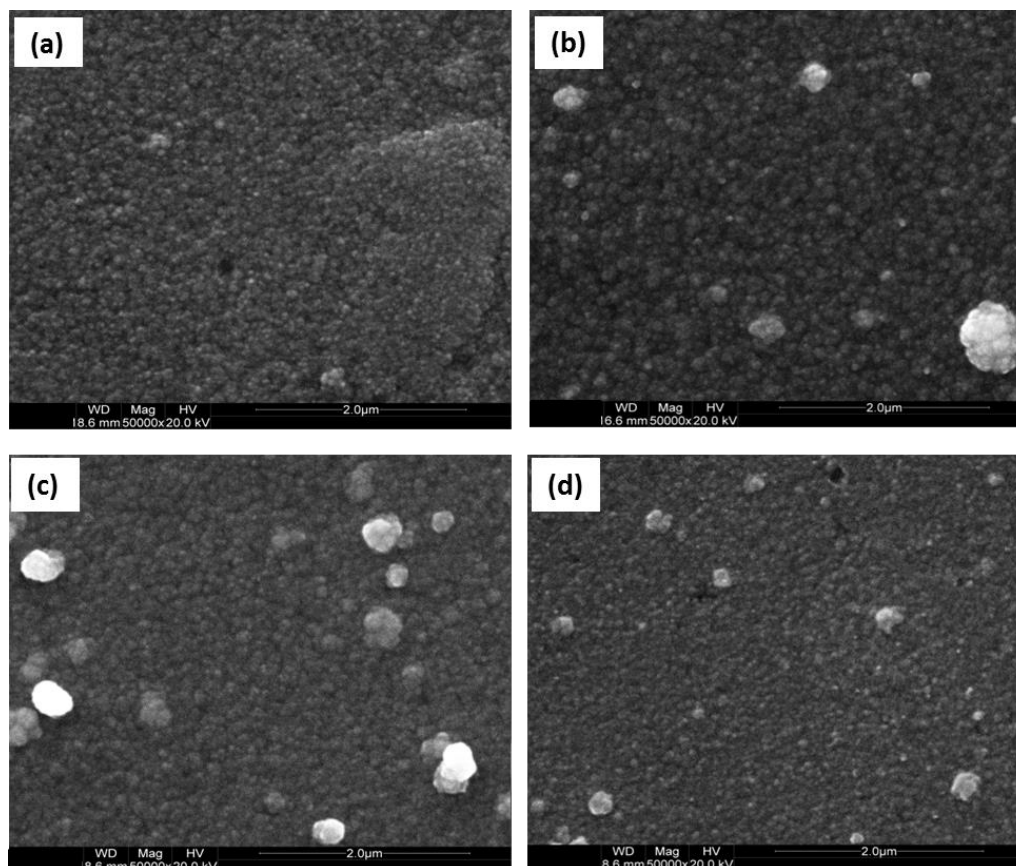




**Figure III. 32:** a) Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces de CdS, synthétisés par la technique CBD à différentes températures de bain. b) Variation de la taille des cristallites et de l'épaisseur du film à différentes températures de bain.

### III.B.3.1.2 Etude morphologique de surface

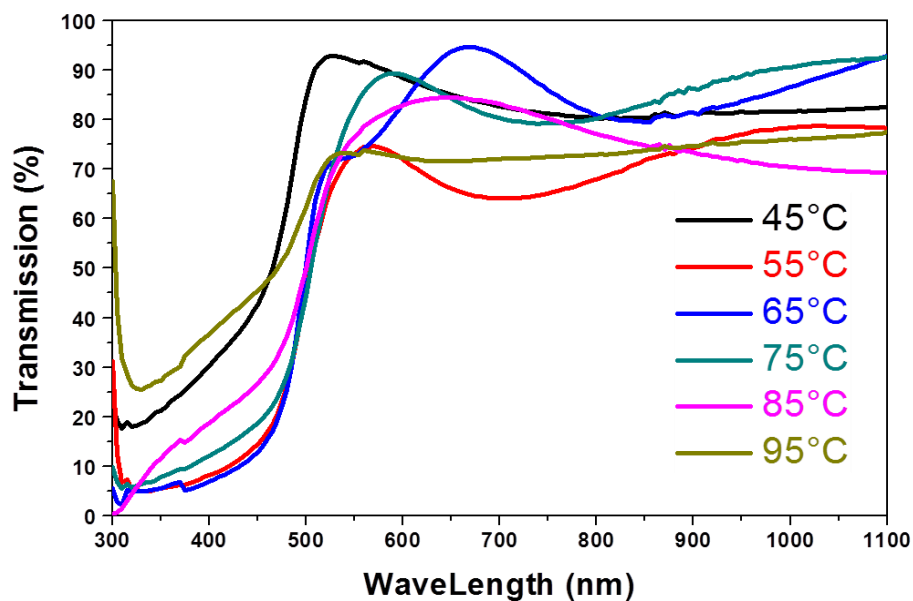
Les analyses par MEB des films de CdS préparés à différentes températures de bain, présentées sur la **figure III.33**, montrent des surfaces homogènes, compactes et lisses. Cependant, un changement remarquable de la taille moyenne des grains est observé. En fait, cette taille moyenne augmente de 49 à 70 nm quand la température augmente de 55 à 65 °C; puis diminue jusqu'à 32 nm lorsque la température du bain atteint 85 °C. Ce comportement est en accord avec celui qui se manifeste par la taille des cristallites présentée à la **figure III.33**



**Figure III. 33:** Images MEB des couches minces CdS formées aux températures du bain de: (a) 55 °C, (b) 65 °C, (c) 75 °C et (d) 85 °C.

### III.B.3.1.3 Caractérisation optique

Les spectres de transmittance optique, présentés à la **figure III.34**, montrent que la transparence moyenne varie de manière significative entre 70 et 88% dans la plage de température étudiée. Le **tableau III.5** présente la transmittance moyenne mesurée obtenue à chaque température de bain. Les franges d'interférence dans la région visible et proche infrarouge sont observées pour tous les échantillons sauf ceux préparés à 45 et 95 °C; en raison de leurs épaisseurs plus minces ( $\leq 145$  nm). L'absence des franges d'interférence dans le cas de faibles épaisseurs de film a déjà été rapportée par de nombreux auteurs [222,223]. La transmittance optique optimale de 88%, enregistrée pour l'échantillon préparé à une température de bain de 65 °C, atteste que la lumière est moins dispersée et que la surface du film est lisse et homogène [116]. Cependant, les queues spectrales de transmittance observées, dans la gamme 300-450 nm, pour les films synthétisés à 45 et 95 °C, indiquent la présence de la phase amorphe [226], comme il a été révélée par les résultats DRX.



**Figure III. 34:** Spectres de transmittance UV-Vis des films minces CdS à différentes températures de bain.

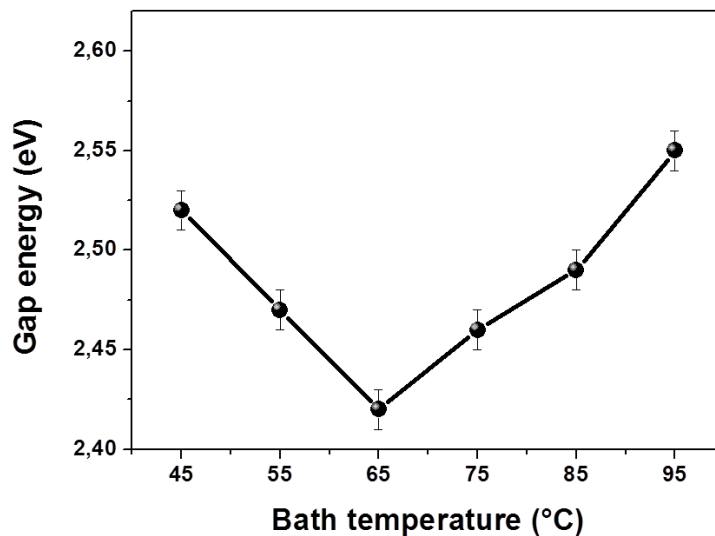
**Tableau III. 5:** La transmittance optique moyenne des films minces de CdS préparés à différentes températures de bain.

Les films CdS	$T_{\text{moy}}$ (%) (500-1100 nm)
45 °C	85
55 °C	70
65 °C	88
75 °C	85
85 °C	73
95 °C	78

Le gap optique ( $E_g$ ) des films a été estimée en supposant une transition directe entre la bande de valence et de conduction à partir de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$  selon l'expression:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III-7})$$

La **figure III.35** illustre la variation du gap optique en fonction de la température du bain. Cette courbe en cloche inversée montre que le film préparé à 65 °C présente la valeur de  $E_g$  la plus faible (2.42 eV). Cependant, les valeurs du gap optiques les plus élevées enregistrées à 45 et 95 °C (> 2.52 eV) sont vraisemblablement attribuées à: i) la diminution de la taille des cristallites [218,232], ii) la cristallinité médiocre [231] et / ou iii) l'épaisseur faible du film [19]. En conclusion, nous pouvons affirmer que 65 °C est la température optimale du bain qui permet la synthèse de couches minces de CdS de haute transparence avec un gap optique de 2.42 eV, très proche de celle rapportée dans la littérature [233].



**Figure III. 35:** La variation du gap optique en fonction de la température du bain.

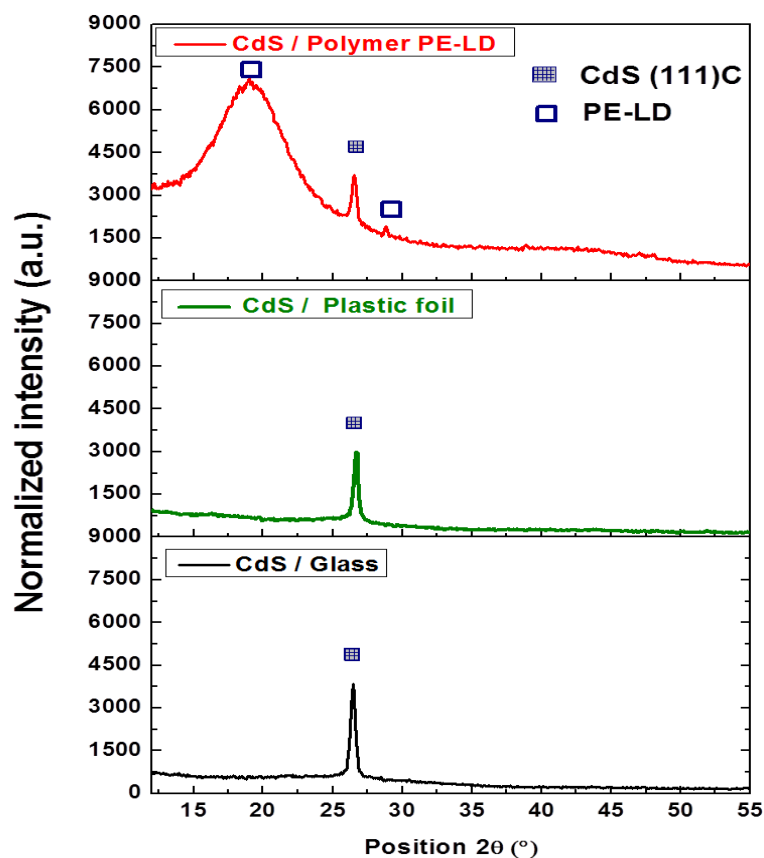
### III.B.3.2 Dépôt de CdS sur des substrats souples

#### III.B.3.2.1 Analyse structurale

Après avoir optimisé la température du bain à 65 °C, on présente dans la **figure III.36** les profils DRX des films minces CdS déposés sur trois types de substrats: le verre, la feuille en plastique et le polymère (PE-LD). Comme indiqué par cette figure, une forte orientation préférée suivant la direction [111], caractéristique de la structure cubique de CdS, est clairement observée et ce, pour tous les substrats étudiés. Des pics supplémentaires situés aux positions angulaires de 18.99 et 28.88 ° sont également observés et attribués à la structure du polymère (PE), selon la fiche ASTM (JCPDS N° 53-1859). De même, les couches de CdS déposées sur les deux substrats flexibles (PE-LD et feuille en plastique) présentent une cristallinité aussi bonne que celle obtenue pour le substrat en verre.

À terme de ce paragraphe, nous avons mis au point un procédé efficace de dépôt CBD à basse température. Les résultats montrent que ce procédé permet d'obtenir de bons dépôts de

CdS sur tous les substrats souples, y compris ceux qui sont sensibles à des hautes températures. Une faible variation de la taille des cristallites est observée lors du changement du substrat. En effet, les valeurs obtenues sont de 20.41, 22.05 et 25.52 nm pour les substrats : film plastique, verre et polymère (PE-LD) respectivement.

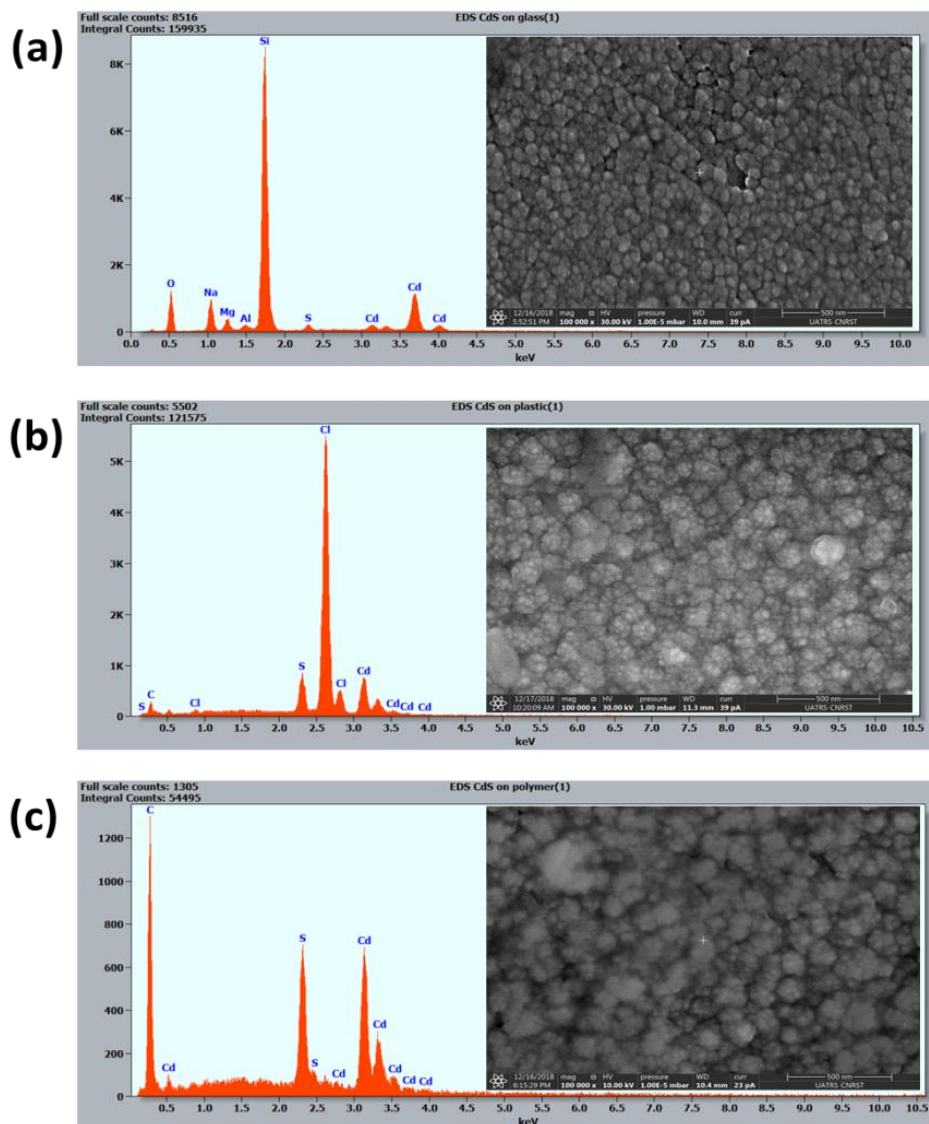


**Figure III. 36:** Diffractogrammes DRX de films minces CdS déposés sur différents substrats: verre, film en plastique et polymère (PE-LD).

### III.B.3.2.2 Analyse morphologique et EDS

La **figure III.37** présente les micrographies MEB et le spectre EDS des films minces CdS déposés sur le verre, la feuille en plastique et le polymère (PL-LD). Selon cette figure, il est clair que tous les films CdS présentent des distributions homogènes de grains nanométriques, des surfaces très lisses avec des microstructures très denses. On note aussi l'absence des pores et des fissures. La taille moyenne des grains des films est autour de 37, 56 et 90 nm pour les substrats en feuille plastique, en verre et en polymères (PL-LD), respectivement.

Les spectres EDS des couches minces de CdS déposées sur les différents substrats sont présentés sur la **figure III.37**. Ils révèlent l'existence des éléments de cadmium et de soufre dans tous les films CdS déposés sur différents substrats. Le spectre (a) montre la présence de Si, Al, Mg et O qui sont les constituants principaux du substrat de verre. Alors que le spectre (b) montre plusieurs raies correspondant aux éléments C et Cl qui constituent le substrat de feuille en plastique " $(C_2H_3Cl)_n$ ". Tandis que la raie du carbone observée dans le spectre (c) est caractéristique du substrat de polymère (PE-LD) « $(C_2H_4)_n$ ». Les analyses quantitatives présentées dans le **tableau III.6** montrent clairement que les pourcentages atomiques de S / Cd se situent dans un rapport quasi-stœchiométrique d'environ 0.99, 0.97 et 0.98 pour la feuille plastique, le verre et le polymère (PE-LD), respectivement.



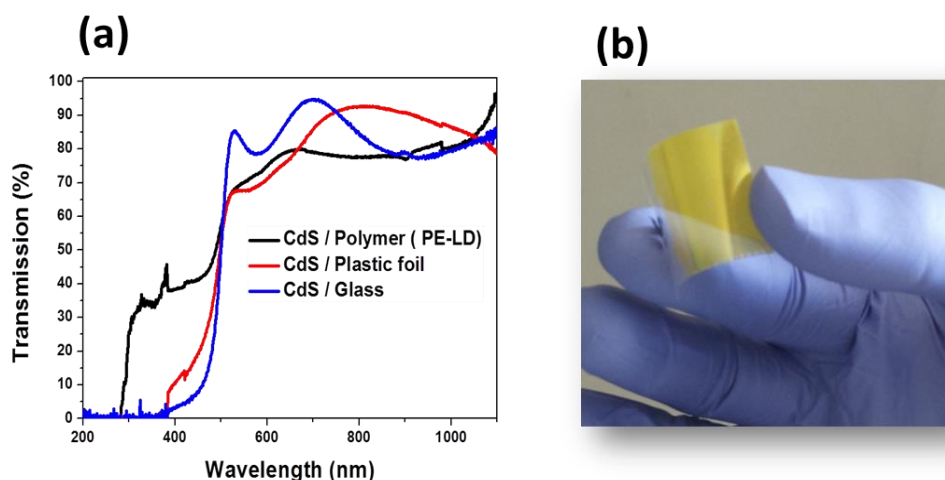
**Figure III. 37:** Images MEB et spectre EDS des films minces CdS déposés sur plusieurs substrats: (a) verre, (b) film plastique et (c) polymère (PE-LD).

**Tableau III. 6:** Les analyses de la composition élémentaire des films CdS déposés sur trois types du substrat.

Chemical element	CdS on glass		CdS on plastic foil		CdS on polymer	
	Mass.%	Atom. %	Mass. %	Atom. %	Mass. %	Atom. %
Cd	<b>78.34</b>	<b>50.74</b>	<b>77.81</b>	<b>50.01</b>	<b>78.13</b>	<b>50.47</b>
S	<b>21.66</b>	<b>49.26</b>	<b>22.19</b>	<b>49.99</b>	<b>21.87</b>	<b>49.53</b>

### III.B.3.2.3 Caractérisation optique

La **figure III.38** présente les spectres de transmittance optique des films minces de CdS synthétisés sur différents substrats. Les films CdS déposés sur des substrats de verre et de film plastique présentent une transmittance élevée d'environ 85% dans la région visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique et présentent une coupure nette à environ 485 et 475 nm respectivement. Tandis que le film déposé sur le substrat de polymère (PE-LD) montre une transparence d'environ 80% et présente deux fronts d'absorption à environ 280 et 479 nm qui sont attribués aux phases de polymère (PE-LD) et CdS respectivement. La valeur du gap optique ( $E_g$ ) des couches minces de CdS synthétisées sur différents substrats a été estimée à partir des spectres de transmittance à l'aide de l'équation de Tauc (équation III-6), en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction d'énergie des photons ( $h\nu$ ). Les valeurs d'énergie du gap sont 2.41, 2.42 et 2.38 eV pour les substrats en verre, en feuille de plastique et en polymère (PE-LD) respectivement. La différence relative observée dans les valeurs du gap optique peut être attribuée au faible changement de la taille des cristallites, comme indiqué dans la section relative à l'analyse structurale [24].

**Figure III. 38:** a) Spectres de transmittance UV-vis des couches minces de CdS déposées sur différents substrats. b) Photographie de CdS en couches minces sur la feuille en plastique.

### III.B.4 Conclusion

Des couches minces de CdS, avec de bonnes qualités structurales et morphologiques, ont été synthétisées avec succès en utilisant la technique CBD sans aucun traitement post-recuit. L'énergie de la bande interdite mesurée est d'environ 2.42 eV avec une transmittance optique comprise entre 70 et 95% dans le spectre visible. Au cours de ce chapitre, nous avons démontré expérimentalement que le dépôt par la technique CBD, en nombre de cycles et temps de dépôt optimisés, permet de synthétiser des films avec des épaisseurs souhaitables tout en évitant le phénomène de sursaturation de la solution. Nous avons présenté aussi les propriétés structurales et optiques des couches minces de CdS sur des substrats flexibles et à différentes températures de bain. Cette étude montre que 65 °C est la température optimale du bain qui permet la synthèse des films CdS de meilleure cristallinité avec une bonne transmittance dans le spectre visible. Les analyses DRX des films de CdS déposés à cette basse température sur des substrats flexibles confirment sa structure cubique pure avec [111] comme orientation préférentielle unique. Les micrographies MEB montrent que les films déposés présentent des surfaces homogènes, compactes et lisses. Les analyses optiques révèlent une très bonne transmittance (~ 90%). Par conséquent, nous pensons que le processus développé dans le cadre de cette étude pourrait être très bénéfique, de point de vue technologique, pour déposer des couches minces CdS sur des substrats souples pour les applications des systèmes embarqués.



# **Conclusion générale**

Ce travail de thèse s'articule autour de deux axes principaux. Dans un premier axe, nous avons étudié des propriétés physiques, la stabilité UV et la compacité des films minces à base des pérovskites hybrides  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ . Dans un second axe, nous avons développé un processus de synthèse permettant de déposer le sulfure de cadmium, utilisé comme un transporteur des électrons dans une cellule solaire à pérovskite, à basse température sur des substrats flexibles avec une épaisseur contrôlable. Les couches minces à base des pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et CdS ont été élaborées par le sol-gel (spin-coating) et le dépôt par bain chimique (CBD) respectivement. Diverses techniques de caractérisation ont été déployées pour évaluer les propriétés structurales et microstructurales, ainsi que les propriétés optiques des échantillons obtenus.

Dans le premier chapitre nous avons exposé quelques notions globales sur l'énergie solaire et l'état de l'art des composants à pérovskites hybrides utilisés pour des applications photovoltaïques. Par ailleurs, le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les derniers développements rapportés sur les propriétés physiques des films minces de CdS utilisés comme des transporteurs des électrons dans une cellule solaire à pérovskite.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les procédures de synthèses et de caractérisations des couches minces à base de pérovskites  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  et CdS. Nous avons décrit ainsi dans une première partie tous les procédés de synthèses que nous avons utilisés : le sol gel par centrifugation (spin-coating) et le dépôt par bain chimique (CBD). Dans une seconde partie, nous avons présenté une description des processus post-dépôt, à savoir: le recuit thermique, le soufflage thermique et l'irradiant UV, exécutés sur les films minces élaborés. La dernière partie a été consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Dans la première partie du troisième chapitre, nous avons présenté en premier lieu les propriétés des deux pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et  $\text{MAPbBr}_3$  élaborées en poudre et couche mince. Les résultats de caractérisations structurales obtenus confirment que la pérovskite  $\text{MAPbI}_3$  a une structure tétragonale appartenant au groupe d'espace ( $I4/mcm$ ), tandis que la pérovskite  $\text{MAPbBr}_3$  adopte une structure cubique appartenant au groupe d'espace ( $Pm3m$ ). L'analyse morphologique de la surface des échantillons montre que la poudre  $\text{MAPbI}_3$  présente des cristaux semblables aux polyèdres tandis que la poudre  $\text{MAPbBr}_3$  est constituée de cristaux de formes cubiques entrelacés. Cependant, la caractérisation morphologique du dépôt de la pérovskite en couche mince a montré que le film  $\text{MAPbI}_3$  est plus dense et plus homogène avec une compacité d'environ 98%, comparés au film  $\text{MAPbBr}_3$ . Quant aux mesures optiques, elles révèlent que les fronts d'absorptions des films pérovskites  $\text{MAPbI}_3$  et

MAPbBr<sub>3</sub> sont respectivement situés à environ 550 et 794 nm ce qui correspondent aux valeurs du gap optique de 2.27 et 1.58 eV. L'étude de l'instabilité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> vis-à-vis de l'irradiation UV est présentée également dans la première partie du chapitre III. Le problème d'instabilité UV a été résolu par l'incorporation des atomes de bromures dans la matrice pérovskite MAPbI<sub>3</sub>. Une étude expérimentale basée sur les caractérisations structurales, morphologiques et optiques montre clairement que la photo-dégradation de la pérovskite est strictement liée à sa structure cristalline. En effet, une meilleure stabilité aux UV est observée pour la pérovskite MAPbBr<sub>3</sub> ayant une structure cubique. Notant que la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> a une structure tétragonale qui est très sensible aux UV. Les résultats DRX des pérovskites MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> montrent qu'au fur et à mesure que la fraction de bromure augmente, il y a l'émergence d'une transition structurale de la structure tétragonale (I4/mcm) vers la structure cubique (Pm3m) lorsque la fraction de bromure atteint 20%. Cette transition s'accompagne par une amélioration nette de la stabilité UV de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub>. Ces résultats peuvent être directement exploités dans la fabrication des cellules solaires à base de la pérovskite MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> plus stable aux UV et ayant de meilleurs rendements. Après avoir réussi l'amélioration de la stabilité UV, nous avons ensuite étudié dans cette première partie l'intérêt d'instaurer un flux d'air chaud lors de la croissance du film MAPbI<sub>3</sub> par le procédé du sol gel (spin-coating). Les résultats expérimentaux montrent que les propriétés de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> dépendent fortement de la température du flux d'air chaud. Nous avons ainsi montré que 100 °C est la température optimale qui permet d'avoir une surface de couverture élevée (98%), une bonne cristallinité avec de meilleure absorption optique. En outre, à cette température, les analyses de PL montrent une faible concentration de défauts non radiatifs. En revanche, lorsque la température est supérieure à 100 °C, une dégradation draconienne des films associée à la formation de la phase PbI<sub>2</sub> a été constatée, en particulier à 300 °C.

Dans la deuxième partie du chapitre III, des couches minces CdS, avec de bonnes qualités structurales et morphologiques, ont été synthétisées avec succès en utilisant la technique CBD sans aucun traitement post-recuit. L'énergie de la bande interdite mesurée est d'environ 2.42 eV avec une transmittance optique comprise entre 70 et 95% dans le spectre du visible. Les résultats expérimentaux montrent que l'optimisation du nombre de cycles et le temps de dépôt, permet de synthétiser des films, par la technique CBD, avec des épaisseurs souhaitables tout en évitant le phénomène de sursaturation de la solution. Nous avons aussi montré qu'il est possible d'effectuer des dépôts de CdS en une seule étape technologique à des températures relativement basses (65 °C). Afin de valoriser le dépôt de ces films à basse

température, une étude expérimentale de dépôt de ces films sur des substrats souples très sensibles aux hautes températures, a été présentée aussi dans la dernière partie du chapitre III. Nous avons donc présenté les propriétés structurales et optiques des couches minces CdS déposées par la technique CBD sur des substrats flexibles et à différentes températures de bain. Cette étude a montré que 65 °C est la température optimale du bain qui permet la synthèse des films CdS de meilleure cristallinité avec une bonne transmittance dans le visible. Les analyses DRX des films CdS déposés à cette basse température sur des substrats flexibles confirment sa structure cubique pure avec [111] comme orientation préférentielle unique. Les micrographies MEB montrent que les films déposés présentent des surfaces homogènes, compactes et lisses. Les analyses optiques révèlent une très bonne transmittance (~ 90%) avec une valeur du gap optique d'environ 2.42 eV. Par conséquent, nous pensons que le processus développé dans le cadre de cette étude pourrait être très bénéfique, de point de vue technologique, pour déposer des couches minces CdS sur des substrats souples pour les applications des systèmes embarqués.

# Perspectives

Comme perspective à ce travail de thèse, nous pensons que d'autres études sont nécessaires. Il s'agit en particulier de:

- étudier la stabilité de la pérovskite MAPbI<sub>3</sub> vis-à-vis de l'humidité et les UV en insérant des couches filtres dans l'interface pérovskite ABX<sub>3</sub> / ETL. Le but étant d'empêcher à la fois l'infiltration des molécules H<sub>2</sub>O et des rayons UV dans la couche absorbante pérovskite ABX<sub>3</sub>.
- optimiser la composition chimique de la pérovskite ABX<sub>3</sub>, en jouant sur la nature des éléments chimiques et la fraction de chaque partie de la pérovskite, (A= CH<sub>3</sub>NH<sup>3+</sup>, (FA= HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>, Cs .../ B= Pb, Ge, Sn, Sr, Cu .../ et X= I, Br, Cl et F), dont le but de réaliser des couches pérovskites plus stables face à l'humidité et les UV.
- remplacer les éléments chimiques de la partie organique (MA, FA, ...) par les éléments inorganiques (tels que : Cs, Rb, ...), dont le but d'améliorer la stabilité thermique de la pérovskite.
- synthétiser de films pérovskites non toxiques et amies de l'environnement, telles que : AGeX<sub>3</sub>, ASnX<sub>3</sub>, ASrX<sub>3</sub>, ACuX<sub>3</sub>, AZnX<sub>3</sub>, etc.
- développer des doubles pérovskites : A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> qui contient des éléments amis de l'environnement, telles que : CsAgBiBr<sub>6</sub>, CsAgBiI<sub>6</sub>, RbAgBiBr<sub>6</sub>, RbAgBiI<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>InAgBr<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>InAgI<sub>6</sub>.
- améliorer les propriétés électriques des films minces de CdS qui agissent comme transporteur d'électrons dans une cellule solaire à pérovskite.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Li, HIGH PERFORMANCE PEROVSKITE HYBRID SOLAR CELL VIA INTERFACIAL ENGINEERING, Fac. Univ. Akron. (2016).
- [2] B.M. Soucase, I. Guaita Pradas, K.R. Adhikari, Numerical Simulations on Perovskite Photovoltaic Devices, Perovskite Mater. - Synth. Characterisation, Prop. Appl. (2016). doi:10.5772/61751.
- [3] <https://www.solarpowerworldonline.com/2018/01/long-history-solar-pv/>, (n.d.).
- [4] J.A. Church, N.J. White, Sea-Level Rise from the Late 19th to the Early 21st Century, Surv. Geophys. 32 (2011) 585–602. doi:10.1007/s10712-011-9119-1.
- [5] G.K. Singh, Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, Energy. 53 (2013) 1–13. doi:10.1016/j.energy.2013.02.057.
- [6] L. Atourki, Synthesis and Characterization of Nanostructured Zinc Oxide and Organic – Inorganic Lead Halide Perovskite Thin Films for Solar Cells Application, (2016).
- [7] M.A. Green, A. Ho-Baillie, H.J. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, Nat. Photonics. 8 (2014) 506–514. doi:10.1038/nphoton.2014.134.
- [8] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang, T. Bin Song, C.C. Chen, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yang, Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, Nano Today. 10 (2015) 355–396. doi:10.1016/j.nantod.2015.04.009.
- [9] J.S. Manser, J.A. Christians, P. V. Kamat, Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites, Chem. Rev. 116 (2016) 12956–13008. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00136.
- [10] M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, L. Laânb, Improving UV stability of MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films by bromide incorporation, J. Alloys Compd. 746 (2018). doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.240.
- [11] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf>, Full-Text, (2015) 2020.
- [12] H. Yu, F. Wang, F. Xie, W. Li, J. Chen, N. Zhao, The Role of Chlorine in the Formation Process of “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub>” Perovskite, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 7102–7108. doi:10.1002/adfm.201401872.
- [13] Z. Song, S.C. Watthage, A.B. Phillips, M.J. Heben, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications, J. Photonics Energy. 6 (2016) 22001. doi:10.1117/1.JPE.6.022001.
- [14] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 147 (2016) 255–275. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025.
- [15] Y. Zhao, K. Zhu, Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic

- applications, Chem. Soc. Rev. 45 (2015) 655–689. doi:10.1039/C4CS00458B.
- [16] M.D. McGehee, Perovskite solar cells: Continuing to soar, Nat. Mater. 13 (2014) 845–846. doi:10.1038/nmat4050.
- [17] G. Niu, X. Guo, L. Wang, Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 8970–8980. doi:10.1039/C4TA04994B.
- [18] J.T.W. Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO<sub>2</sub>nanocomposites in thin film perovskite solar cells, Nano Lett. 14 (2014) 724–730. doi:10.1021/nl403997a.
- [19] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A.A. Adelodun, K. Kim, Solar energy : Potential and future prospects, 82 (2018) 894–900. doi:10.1016/j.rser.2017.09.094.
- [20] S.Y. Abdelouadoud, Vers une méthode automatique d'estimation de la distribution spectrale du rayonnement solaire. Cas du ciel clair. Applications à la lumière du jour, photosynthèse et ultraviolet, (2015).
- [21] <https://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16759#c6053>, (n.d.).  
<http://www.superstrate.net/pv/illumination/spectrum.html>.
- [22] A. CHALEIL, Développement d'une source de rayonnement X par diffusion Compton inverse sur l'accélérateur ELSA et optimisation à l'aide d'un système d'empilement de photons, Thèse l'Université Paros Sud. (2016).
- [23] D. SOUBANE, Élaboration et Caractérisation des Films Absorbeurs I-II-VI<sub>2</sub> {CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuIn(Se,S)<sub>2</sub> et Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>}, Film Buffer I-VI CdS et Nano Fenêtre Optique ZnO, Destinés à la Fabrication des Cellules Solaires à Faible Coût de Revient, Univ. IBN ZOHR. (2007).
- [24] C. Howell, RENEWABLE ENERGY AND ENERGY EFFICIENCY SCIENCE PROECTS IN RENEWABLE, Natl. Renewable Energy Laboratoy. (2007).
- [25] <https://fr.scribd.com/document/101019894/PV-History>, (n.d.).
- [26] J.M. Navarro, Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible, (2008).
- [27] C. Semassou, Aide a la décision pour le choix de sites et systemes energetiques adaptes aux besoins du Benin, (2011) 244. doi:http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2011/SEMASSOU\_GUY\_CLARENCE\_2011.pdf.
- [28] D. Lincot, The new paradigm of photovoltaics : From powering satellites to powering humanity, Comptes Rendus Phys. 1 (2017) 1–10. doi:10.1016/j.crhy.2017.09.003.
- [29] Russell S. Ohl, LIGHT-SENSITIVE ELECTRIC DEVICE INCLUDING SILICON, (1948).
- [30] D. Reaux, Cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium ( a-Si H / c-Si ) : modélisation des défauts et de la recombinaison à l' interface, (2017).
- [31] N.K. Noel, A. Abate, S.D. Stranks, E.S. Parrott, V.M. Burlakov, A. Goriely, H.J. Snaith, Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites, ACS Nano. 8 (2014) 9815–9821. doi:10.1021/nn5036476.
- [32] F. Chen, Characterization and application of Pb-based organometal halide perovskite, (n.d.).
- [33] T.J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, T. Edvinsson, Goldschmidt ' s Rules and Strontium Replacement

- in Lead Halogen Perovskite Solar Cells : Theory and Preliminary Experiments on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SrI<sub>3</sub> Goldschmidt's Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells : Theory and Preliminary Experi, (2015). doi:10.1021/acs.jpcc.5b06436.
- [34] J. Choi, S. Song, M.T. Hörlantner, H.J. Snaith, T. Park, Well-Defined Nanostructured, Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells, *ACS Nano*. 10 (2016) 6029–6036. doi:10.1021/acs.nano.6b01575.
- [35] W. Ke, G. Fang, J. Wang, P. Qin, H. Tao, H. Lei, Q. Liu, X. Dai, X. Zhao, Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO<sub>2</sub> Compact Film Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO<sub>2</sub> Compact Film, (2014). doi:10.1021/am503728d.
- [36] Z.M.A. Bundhoo, Renewable energy exploitation in the small island developing state of Mauritius: Current practice and future potential, *Renew. Sustain. Energy Rev.* (2017) 0–1. doi:10.1016/j.rser.2017.07.019.
- [37] Z. Cheng, J. Lin, Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering, *CrystEngComm*. 12 (2010) 2646–2662. doi:10.1039/c001929a.
- [38] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, Z. Guo, Formability of ABX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 64 (2008) 702–707. doi:10.1107/S0108768108032734.
- [39] H.-L. Hsu, C.-C. Chang, C.-P. Chen, B.-H. Jiang, R.-J. Jeng, C.-H. Cheng, High-performance and high-durability perovskite photovoltaic devices prepared using ethylammonium iodide as an additive, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 9271–9277. doi:10.1039/C5TA01563D.
- [40] C.H. Ng, H.N. Lim, S. Hayase, Z. Zainal, N.M. Huang, Photovoltaic performances of mono- and mixed-halide structures for perovskite solar cell: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (2018) 248–274. doi:10.1016/j.rser.2018.03.030.
- [41] N.K. Elumalai, A. Uddin, Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 157 (2016) 476–509. doi:10.1016/j.solmat.2016.06.025.
- [42] A. Poglitsch, D. Weber, Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6373. doi:10.1063/1.453467.
- [43] G. Niu, X. Guo, L. Wang, Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 8970–8980. doi:10.1039/C4TA04994B.
- [44] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9019–9038. doi:10.1021/ic401215x.
- [45] S.-W. Lee, et al Kim, UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells, *Sci. Rep.* 6 (2016) 38150. doi:10.1038/srep38150.
- [46] I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.77.235214.
- [47] Y. H. Chang and C. H. Park, First-Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the, *J.*



- Korean Phys. Soc. 44 (2004) 889–893.
- [48] M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin, Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 35 (2018) 1–24. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002.
- [49] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, G. Cui, J. Accepted, NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>: An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells, *Chem. Mater.* (2014). doi:10.1021/cm404006p.
- [50] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 982. doi:10.1039/c3ee43822h.
- [51] P. Umari, E. Mosconi, F. De Angelis, Relativistic GW calculations on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Perovskites for Solar Cell Applications, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–7. doi:10.1038/srep04467.
- [52] S.D. Stranks, H.J. Snaith, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 391–402. doi:10.1038/nnano.2015.90.
- [53] C.C. Stoumpos, L. Frazer, D.J. Clark, Y.S. Kim, S.H. Rhim, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, J.I. Jang, M.G. Kanatzidis, Hybrid germanium iodide perovskite semiconductors: Active lone pairs, structural distortions, direct and indirect energy gaps, and strong nonlinear optical properties, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6804–6819. doi:10.1021/jacs.5b01025.
- [54] F. Hao, C.C. Stoumpos, D.H. Cao, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells, *Nat. Photonics.* 8 (2014) 489–494. doi:10.1038/nphoton.2014.82.
- [55] S.F. Hoefler, G. Trimmel, T. Rath, Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review, *Monatshefte Fur Chemie.* 148 (2017) 795–826. doi:10.1007/s00706-017-1933-9.
- [56] P.P. Sun, Q.S. Li, S. Feng, Z.S. Li, Mixed Ge/Pb perovskite light absorbers with an ascendant efficiency explored from theoretical view, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 14408–14418. doi:10.1039/c6cp02105k.
- [57] S.M. Jain, D. Phuyal, M.L. Davies, M. Li, B. Philippe, C. De Castro, Z. Qiu, J. Kim, T. Watson, W.C. Tsoi, O. Karis, H. Rensmo, G. Boschloo, T. Edvinsson, J.R. Durrant, An effective approach of vapour assisted morphological tailoring for reducing metal defect sites in lead-free, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>bismuth-based perovskite solar cells for improved performance and long-term stability, *Nano Energy.* 49 (2018) 614–624. doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.003.
- [58] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, S. Hayase, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Sn<sub>x</sub>Pb(1-x)I<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm, *Phys. Chem. Lett. ACS.* (2014).
- [59] F. Hao, C.C. Stoumpos, R.P.H. Chang, M.G. Kanatzidis, Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 8094–8099. doi:10.1021/ja5033259.
- [60] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, Chemical management for colorful, efficient, and

- stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 1764–1769. doi:10.1021/nl400349b.
- [61] A. Walsh, Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic – Inorganic Halide Perovskites, (2015). doi:10.1021/jp512420b.
- [62] Q.A. Akkerman, V.D. Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite, *J. Am. Chem. Soc.* (2015). doi:10.1021/jacs.5b05602.
- [63] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, MAPbI<sub>3</sub>-x Cl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4613–4618. doi:10.1021/cm402919x.
- [64] S.D. Stranks, G.E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L.M. Herz, A. Petrozza, H.J. Snaith, Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science* (80-. ). 342 (2013) 341–344. doi:10.1126/science.1243982.
- [65] C. Quarti, E. Mosconi, P. Umari, F. De Angelis, Chlorine Incorporation in the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>Perovskite: Small Concentration, Big Effect, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 74–83. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01681.
- [66] R.E. Brandt, V. Stevanović, D.S. Ginley, T. Buonassisi, Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: beyond hybrid lead halide perovskites, *MRS Commun.* 5 (2015) 1–11. doi:10.1557/mrc.2015.26.
- [67] M. Lahoucine Atourki, Erika Vega, Bernabé Marí, A.I. Mollar, Hassan Ait Ahsaine, Khalid Bouabid, Role of the chemical substitution on the structural and luminescence properties of the mixed halide perovskite thin MAPbI<sub>3</sub>-xBr<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) films, *Appl. Surf. Sci.* (2016). doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.207.
- [68] N.N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y.B. Cheng, U. Bach, Perovskite Tandem Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* (2017). doi:10.1002/aenm.201602761.
- [69] J. Wang, J. Peng, Y. Sun, X. Liu, Y. Chen, Z. Liang, FAPbCl<sub>3</sub> Perovskite as Alternative Interfacial Layer for Highly Efficient and Stable Polymer Solar Cells, *Adv. Electron. Mater.* 2 (2016) 1–6. doi:10.1002/aelm.201600329.
- [70] Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, Y. Bai, Y. Deng, Q. Dong, M. Hu, C. Bi, J. Huang, Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 101 (2016) 1–38. doi:10.1016/j.mser.2015.12.002.
- [71] A. Walker, H. Snaith, F. De Angelis, E. Da Como, Unconventional Thin Film Photovoltaics: RSC Energy and Environment Series, (2016) 502. <https://books.google.es/books?id=ucbRDAAAQBAJ>.
- [72] M.R. Filip, G.E. Eperon, H.J. Snaith, F. Giustino, Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–9. doi:10.1038/ncomms6757.
- [73] Y. Zhao, X. Xu, X. You, A. Kojima, Nie, D. Shi, M. Zhang, Colloidal Organometal Halide Perovskite (MAPbBr<sub>3</sub>-x, 0 ≤ x ≤ 3) Quantum Dots: Controllable Synthesis and Tunable Photoluminescence, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35931. doi:10.1038/srep35931.
- [74] W. Rehman, D. McMeekin, J. Patel, R. Milot, M.B. Johnston, H. Snaith, L.M. Herz, Photovoltaic mixed-

- cation lead mixed-halide perovskites: Links between crystallinity, photo-stability and electronic properties, *Energy Environ. Sci.* (2016). doi:10.1039/C6EE03014A.
- [75] N. Kitazawa, Y. Watanabe, Y. Nakamura, Optical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = halogen) and their mixed-halide crystals, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 3585–3587. doi:10.1023/A:1016584519829.
- [76] E.S. Parrott, R.L. Milot, T. Stergiopoulos, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz, Effect of Structural Phase Transition on Charge-Carrier Lifetimes and Defects in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> Perovskite, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1321–1326. doi:10.1021/acs.jpcclett.6b00322.
- [77] S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, H. Chen, C.-Z. Li, Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 11462–11482. doi:10.1039/C7TA00366H.
- [78] C. Zhang, L. Gao, S. Hayase, T. Ma, Current Advancements in Material Research and Techniques Focusing on Lead-free Perovskite Solar Cells, *Chem. Lett.* 46 (2017) 1276–1284. doi:10.1246/cl.170345.
- [79] S.H. Jo, Y. Tu, Z.P. Huang, D.L. Carnahan, D.Z. Wang, Z.F. Ren, Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3520–3522. doi:10.1063/1.1576310.
- [80] W. Travis, E.N.K. Glover, H. Bronstein, D.O. Scanlon, R.G. Palgrave, On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4548–4556. doi:10.1039/C5SC04845A.
- [81] L. Zhu, J. Shi, S. Lv, Y. Yang, X. Xu, Y. Xu, J. Xiao, H. Wu, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, Temperature-assisted controlling morphology and charge transport property for highly efficient perovskite solar cells, *Nano Energy*. 15 (2015) 540–548. doi:10.1016/j.nanoen.2015.04.039.
- [82] C.S. Ponseca, T.J. Savenije, M. a. Abdellah, K. Zheng, A.P. Yartsev, T.T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J.-P. Wolf, V. Sundstrom, C.S. Ponseca Jr., T.J. Savenije, M. a. Abdellah, K. Zheng, A.P. Yartsev, T.T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J.-P. Wolf, V. Sundstrom, Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities and slow recombination, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5189–5192. doi:10.1021/ja412583t.
- [83] M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, L. Laânbab, Improving UV stability of MAPbI<sub>3</sub> perovskite thin films by bromide incorporation Mouad, *J. Alloys Compd.* (2018). doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.240.
- [84] K. Jemli, Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage, L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY. (2016).
- [85] O.C.H.N.H. Pbi, G. Xing, Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, *Sci. Www.Sciencemag.Org.* 344 (2014). doi:10.1126/science.1243167.
- [86] G.W. P, L.W. Veldhuizen, Y. Kuang, S. Brittman, R.E.I. Schropp, E.C. Garnett, Carrier Diffusion Lengths in Hybrid Perovskites: Processing, Composition, Aging, and Surface Passivation Effects, *Chem. Mater.* 2016. (2016). doi:10.1021/acs.chemmater.6b00466.
- [87] M.A.G. Rui Sheng, Anita Ho-Baillie\*, Shujuan Huang, Sheng Chen, Xiaoming Wen, Xiaojing Hao, Methylammonium Lead Bromide Perovskite- Based Solar Cells by Vapour-Assisted Deposition, *J. Phys. Chem. C.* (2015). doi:10.1021/jp512936z.

- [88] N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, D. Wang, A. Uddin, Perovskite solar cells: Progress and advancements, *Energies*. 9 (2016). doi:10.3390/en9110861.
- [89] W. Rehman, R.L. Milot, G.E. Eperon, C. Wehrenfennig, J.L. Boland, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz, Charge-Carrier Dynamics and Mobilities in Formamidinium Lead Mixed-Halide Perovskites, *Adv. Mater.* 27 (2015) 7938–7944. doi:10.1002/adma.201502969.
- [90] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, A. Petrozza, L.M. Herz, H.J. Snaith, Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068. doi:10.1039/C4EE01076K.
- [91] R.L. Milot, G.E. Eperon, H.J. Snaith, M.B. Johnston, L.M. Herz, Temperature-Dependent Charge-Carrier Dynamics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Thin Films, *Adv. Mater.* 25 (2015) 6218–6227. doi:10.1002/adfm.201502340.
- [92] H. Diab, Propriétés optiques des pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque To cite this version : Propriétés optiques de pérovskites hybrides 3D pour le photovoltaïque, (2018).
- [93] T.A. Berhe, W.-N. Su, C.-H. Chen, C.-J. Pan, J.-H. Cheng, H.-M. Chen, M.-C. Tsai, L.-Y. Chen, A.A. Dubale, B.-J. Hwang, Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) Advance Article. doi:10.1039/C5EE02733K.
- [94] L. Meng, J. You, T. Guo, Y. Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* (2015). doi:10.1021/acs.accounts.5b00404.
- [95] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell., *Nanoscale*. 3 (2011) 4088–93. doi:10.1039/c1nr10867k.
- [96] H. Kim, C. Lee, J. Im, K. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. Moon, R. Humphry-baker, J. Yum, J.E. Moser, M. Gra, Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% Hui-Seon, *Sci. Rep.* (2012) 1–7. doi:10.1038/srep00591.
- [97] M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, H. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* (80-. ). 338 (2012) 643–647. doi:10.1126/science.1228604.
- [98] H.-S. Kim, S.H. Im, N.-G. Park, Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *J. Phys. Chem. C.* (2014). doi:10.1021/jp409025w.
- [99] J.S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A.M. Soufiani, S. Huang, J. Lau, N.J. Jeon, S. Il Seok, M.A. Green, A. Ho-Baillie, Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–8. doi:10.1002/aenm.201600330.
- [100] J.A. Christians, J.S. Manser, P. V. Kamat, Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of Making Bad Cells Look Good, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 852–857. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b00289.
- [101] H.J. Snaith, Perovskites : The Emergence of a New Era for Low-Cost , High-, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3623–3630. doi:10.1021/jz4020162.
- [102] W. Hadouchi, Etude de l'utilisation du ZnO comme contact de type n dans des dispositifs

- photovoltaïques à base de pérovskite hybride, L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY. (2017).
- [103] M. Habibi, F. Zabihi, M.R. Ahmadian-yazdi, M. Eslamian, Progress in emerging solution-processed thin film solar cells – Part II : Perovskite solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 1012–1031. doi:10.1016/j.rser.2016.05.042.
- [104] N. Islam, M. Yang, K. Zhu, Z. Fan, Mesoporous scaffolds based on TiO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles for efficient hybrid perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 24315–24321. doi:10.1039/C5TA06727H.
- [105] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, H.J. Snaith, Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 151–157. doi:10.1002/adfm.201302090.
- [106] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature.* (2013). doi:10.1038/nature12509.
- [107] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells - Si, *Science* (80-. ). 1446 (2018) 1442–1446. doi:10.1126/science.aap9282.
- [108] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee, H.J. Snaith, Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 4 (2013) 28885.1–8. doi:10.1038/ncomms3885.
- [109] Q. Hu, J. Wu, C. Jiang, T. Liu, X. Que, R. Zhu, Q. Gong, Engineering of electron-selective contact for perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%, *ACS Nano.* 8 (2014) 10161–10167. doi:10.1021/nn5029828.
- [110] J. Yang, B.D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, T.L. Kelly, Origin of the Thermal Instability in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ZnO, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4229–4236. doi:10.1021/acs.chemmater.5b01598.
- [111] J. Song, L. Liu, X.F. Wang, G. Chen, W. Tian, T. Miyasaka, Highly efficient and stable low-temperature processed ZnO solar cells with triple cation perovskite absorber, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 13439–13447. doi:10.1039/c7ta03331a.
- [112] L. Loh, J. Briscoe, S. Dunn, Perovskite enhanced solid state ZnO solar cells, *J. Phys. Conf. Ser.* 476 (2013). doi:10.1088/1742-6596/476/1/012008.
- [113] L. Loh, J. Briscoe, S. Dunn, Bismuth Ferrite Enhanced ZnO Solid State Dye-sensitised Solar Cell, *Procedia Eng.* 139 (2016) 15–21. doi:10.1016/j.proeng.2015.09.235.
- [114] M. Abulikemu, M. Neophytou, J.M. Barbé, M.L. Tietze, A. El Labban, D.H. Anjum, A. Amassian, I. McCulloch, S. Del Gobbo, Microwave-synthesized tin oxide nanocrystals for low-temperature solution-processed planar junction organo-halide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 7759–7763. doi:10.1039/c7ta00975e.
- [115] Q. Liu, M.-C. Qin, W.-J. Ke, X.-L. Zheng, Z. Chen, P.-L. Qin, L.-B. Xiong, H.-W. Lei, J.-W. Wan, J. Wen, G. Yang, J.-J. Ma, Z.-Y. Zhang, G.-J. Fang, Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells with Low-Temperature Hydrothermally Grown SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layers, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016)

- 6069–6075. doi:10.1002/adfm.201600910.
- [116] M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, N. Zayyoun, A. Ihlal, A. Mzerd, L. Laânab, In Situ Low-Temperature Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films without Thickness Limitation : Structural and Optical Properties, *Int. J. Photoenergy*. 2018 (2018).
- [117] M. Abulikemu, J. Barbé, A. El Labban, J. Eid, S. Del Gobbo, Planar heterojunction perovskite solar cell based on CdS electron transport layer, *Thin Solid Films*. 636 (2017) 512–518. doi:10.1016/j.tsf.2017.07.003.
- [118] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–6. doi:10.1038/ncomms4834.
- [119] N.J. Jeon, H.G. Lee, Y.C. Kim, J. Seo, J.H. Noh, J. Lee, S. Il Seok, N.J. Jeon, H.G. Lee, Y.C. Kim, J. Seo, J.H. Noh, J. Lee, o-Methoxy Substituents in Spiro – OMeTAD for Efficient Inorganic – Organic Hybrid Perovskite Solar Cells o -Methoxy Substituents in Spiro – OMeTAD for Efficient Inorganic – Organic Hybrid Perovskite Solar Cells, *J. Am. Soc.* (2014). doi:10.1021/ja502824c.
- [120] L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 14522–14545. doi:10.1002/anie.201601757.
- [121] Y. Xiao, G. Han, Y. Chang, H. Zhou, M. Li, Y. Li, An all-solid-state perovskite-sensitized solar cell based on the dual function polyaniline as the sensitizer and p-type hole-transporting material, *J. Power Sources*. 267 (2014) 1–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.053.
- [122] F.U. Kosasih, C. Ducati, Characterising degradation of perovskite solar cells through in-situ and operando electron microscopy, *Nano Energy*. 47 (2018) 243–256. doi:10.1016/j.nanoen.2018.02.055.
- [123] L. Atourki, E. Vega, M. Mollar, B. Marí, H. Kirou, K. Bouabid, A. Ihlal, Impact of iodide substitution on the physical properties and stability of cesium lead halide perovskite thin films CsPbBr<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1), *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.205.
- [124] Y. Kato, L.K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S.R. Raga, Y. Qi, Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes, *Adv. Mater. Interfaces*. 2 (2015) 2–7. doi:10.1002/admi.201500195.
- [125] C. Hettiarachchi, *Organolead Halide Perovskite Solar Absorbers and Ferroelectric Nanocomposites for Harvesting Solar Energy*, Univ. South Florida. (2018).
- [126] Y. Zhao, K. Zhu, Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 655–689. doi:10.1039/C4CS00458B.
- [127] J. Stenberg, Perovskite solar cells, UMEA Univ. (2017). <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1117755/FULLTEXT02>.
- [128] L.K. Ono, Y. Qi, Surface and Interface Aspects of Organometal Halide Perovskite Materials and Solar Cells., *J. Phys. Chem. Lett.* (2016) Ahead of Print. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b01951.
- [129] J. Padchasri, R. Yimnirun, Effects of annealing temperature on stability of methylammonium lead iodide perovskite powders, *J. Alloys Compd.* 720 (2017) 63–69. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.170.
- [130] P. Darvishzadeh, M. Babanezhad, R. Ahmadi, N.E. Gorji, Modeling the degradation/recovery of open-

- circuit voltage in perovskite and thin film solar cells, *Mater. Des.* 114 (2017) 339–344. doi:10.1016/j.matdes.2016.11.012.
- [131] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54 (2015) 8208–8212. doi:10.1002/anie.201503153.
- [132] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, S.A. Haque, Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1655–1660. doi:10.1039/C6EE00409A.
- [133] A.J. Pearson, G.E. Eperon, P.E. Hopkinson, S.N. Habisreutinger, J.T.W. Wang, H.J. Snaith, N.C. Greenham, Oxygen Degradation in Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> Perovskite Solar Cells: Kinetics and Mechanisms, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). doi:10.1002/aenm.201600014.
- [134] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J.M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia, Y.-B. Cheng, Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 8139–8147. doi:10.1039/C5TA00358J.
- [135] J. Zhao, B. Cai, Z. Luo, Y. Dong, Y. Zhang, H. Xu, B. Hong, Investigation of the Hydrolysis of Perovskite Organometallic Halide CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Humidity Environment, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 1–6. doi:10.1038/srep21976.
- [136] J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim, S.W. Seo, S.M. Cho, N.G. Park, Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). doi:10.1002/aenm.201501310.
- [137] J. Ciro, R. Betancur, S. Mesa, F. Jaramillo, High performance perovskite solar cells fabricated under high relative humidity conditions, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 163 (2017) 38–42. doi:10.1016/j.solmat.2017.01.004.
- [138] D.G. and W.H. Bobo Li, Yafang Li, Chaoyue Zheng, Advancements in stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches, *RSC Adv.* (2016). doi:10.1039/c0xx00000x.
- [139] B. Salhi, Y.S. Wudil, M.K. Hossain, A. Al-Ahmed, F.A. Al-Sulaiman, Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (2018) 210–222. doi:10.1016/j.rser.2018.03.058.
- [140] C. Bi, Understanding the Formation and Evolution of Interdiffusion Grown Organolead Halide Perovskite Thin Films by Thermal Annealing, *J. Mater. Chem. A* 4 (2014) 1166–1169. doi:10.1039/b000000x.
- [141] S. Yang, Y. Wang, P. Liu, Y.B. Cheng, H.J. Zhao, H.G. Yang, Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules, *Nat. Energy.* 1 (2016) 1–7. doi:10.1038/NENERGY.2015.16.
- [142] W. Li, W. Zhang, S. Van Reenen, R.J. Sutton, J. Fan, A.A. Haghighirad, M.B. Johnston, L. Wang, H.J. Snaith, Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 490–498. doi:10.1039/C5EE03522H.
- [143] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, H. Nishino, Effects of Surface Blocking Layer of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* (2014) 140501095518007.

- doi:10.1021/jp500449z.
- [144] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic – Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells, (2014) 1–9. doi:10.1002/adfm.201304022.
- [145] G. Divitini, S. Cacovich, F. Matteocci, L. Cinà, A. Di Carlo, C. Ducati, In situ observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells, *Nat. Energy*. 1 (2016) 15012. doi:10.1038/nenergy.2015.12.
- [146] B. Philippe, B.W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E.M.J. Johansson, H. Rensmo, Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures-A photoelectron spectroscopy investigation, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1720–1731. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00348.
- [147] Z. Yao, Z. Yang, Y. Liu, W. Zhao, X. Zhang, B. Liu, H. Wu, S. (Frank) Liu, Local temperature reduction induced crystallization of MASnI<sub>3</sub> and achieving a direct wafer production, *RSC Adv.* 7 (2017) 38155–38159. doi:10.1039/C7RA07101A.
- [148] L. Dimesso, C. Fasel, K. Lakus-Wollny, T. Mayer, W. Jaegermann, Thermal stability of lead-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnxI<sub>3</sub> systems (0.9 ≤ x ≤ 1.1) for photovoltaics, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 152–158. doi:10.1016/j.mssp.2017.06.012.
- [149] S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem, L. Etgar, Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 9171–9178. doi:10.1039/c4ta05149a.
- [150] W.G. Li, H.S. Rao, B.X. Chen, X.D. Wang, D. Bin Kuang, A formamidinium-methylammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 19431–19438. doi:10.1039/c7ta04608a.
- [151] D.P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G.E. Eperon, M. Saliba, M.T. Hörlantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M.B. Johnston, L.M. Herz, H.J. Snaith, A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells, *Science* (80-. ). 351 (2016) 151–155. doi:10.1126/science.aad5845.
- [152] G. Niu, W. Li, J. Li, X. Liang, L. Wang, Enhancement of thermal stability for perovskite solar cells through cesium doping, *RSC Adv.* 7 (2017) 17473–17479. doi:10.1039/c6ra28501e.
- [153] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161. doi:10.1016/j.cap.2010.07.007.
- [154] L. Atourki, E.H. Ihalane, H. Kirou, K. Bouabid, A. Elfanaoui, L. Laanab, X. Portier, A. Ihlal, Characterization of nanostructured ZnO grown by linear sweep voltammetry, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 148 (2016) 20–24. doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.003.
- [155] L. Atourki, E. Vega, B. Marí, M. Mollar, H. Ait, K. Bouabid, A. Ihlal, MAPbI<sub>2-x</sub>Br<sub>x</sub>Cl<sub>0.1</sub> hybrid halide perovskites : Shedding light on the effect of chloride and bromide ions on structural and photoluminescence properties, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 744–750. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.176.
- [156] S. Yilmaz, S.B. Törelı, İ. Polat, M.A. Olgar, M. Tomakin, E. Bacaksız, Enhancement in the optical and electrical properties of CdS thin films through Ga and K co-doping, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 60



- (2017) 45–52. doi:10.1016/j.mssp.2016.12.016.
- [157] O. Vigil-Galán, F.A. Pulgarín, F. Cruz-Gandarilla, M. Courel, G. Villarreal-Ruiz, Y. Sánchez, D. Jiménez-Olarte, E. Saucedo, Optimization of CBD-CdS physical properties for solar cell applications considering a MIS structure, *Mater. Des.* 99 (2016) 254–261. doi:10.1016/j.matdes.2016.03.059.
- [158] C. Chen, Y. Zhai, F. Li, F. Tan, G. Yue, High efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: CdS perovskite solar cells with CuInS<sub>2</sub> as the hole transporting layer, *341* (2017) 396–403. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.027.
- [159] T.M. Bieniewski, S.J. Czyzak, <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CdS&page=Treharne>, (n.d.). doi:10.1364/JOSA.53.000496.
- [160] M.F. En, Elaboration et caractérisation de nanocristaux de sulfure de cadmium - dépôt en couches minces nanostructurées soutenue, *Ec. Dr. Lorraine Chim. Phys. Moléculaires.* (2012).
- [161] A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, CdS thin films growth by ammonia free chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 3485–3489. doi:10.1016/j.tsf.2011.12.061.
- [162] L. Ma, X. Ai, X. Wu, Effect of substrate and Zn doping on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films prepared by CBD method, *J. Alloys Compd.* 691 (2017) 399–406. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.298.
- [163] O. Vigil-Galán, F.A. Pulgarín, F. Cruz-Gandarilla, M. Courel, G. Villarreal-Ruiz, Y. Sánchez, D. Jiménez-Olarte, E. Saucedo, Optimization of CBD-CdS physical properties for solar cell applications considering a MIS structure, *Mater. Des.* 99 (2016) 254–261. doi:10.1016/j.matdes.2016.03.059.
- [164] M.A. Contreras, L.M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-voigt, W. Mannstadt, Wide Bandgap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with improved energy conversion efficiency, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 15 (2007) 659–676. doi:10.1002/pip.
- [165] N.A. Shah, R.R. Sagar, W. Mahmood, W.A.A. Syed, Cu-doping effects on the physical properties of cadmium sulfide thin films, *J. Alloys Compd.* 512 (2012) 185–189. doi:10.1016/j.jallcom.2011.09.060.
- [166] A.R.B. T. Sivaraman, V. Narasimman, V.S. Nagarethinam, Effect of chlorine doping on the structural, morphological, optical and electrical properties of spray deposited CdS thin film, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25 (2015) 392–398. doi:10.1007/s10854-018-9170-5.
- [167] E.J. Juarez-Perez, M. Wußler, F. Fabregat-Santiago, K. Lakus-Wollny, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, I. Mora-Sero, Role of the selective contacts in the performance of lead halide perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 680–685. doi:10.1021/jz500059v.
- [168] Z. Gu, F. Chen, X. Zhang, Y. Liu, C. Fan, G. Wu, H. Li, H. Chen, Solar Energy Materials & Solar Cells Novel planar heterostructure perovskite solar cells with CdS nanorods array as electron transport layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 140 (2015) 396–404. doi:10.1016/j.solmat.2015.04.015.
- [169] B. Jiang Liu,<sup>\*</sup> a Cheng Gao, a, b Lizhu Luo, c Qinyan Ye, a Xulin He, a Liangqi Ouyang, d Xiaowei Guo, Low-temperature, solution processed metal sulfide as electron transport layer for layer for efficient planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* (2015). doi:10.1039/C5TA01200G.
- [170] C. Chen, Y. Zhai, F. Li, F. Tan, G. Yue, W. Zhang, M. Wang, High efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>:CdS perovskite solar cells with CuInS<sub>2</sub> as the hole transporting layer, *J. Power Sources.* 341 (2017) 396–403. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.027.

- [171] L. Atourki Faculty of Sciences, I.B.N. Zohr, D. Studies, "Synthesis and Characterization of Nanostructured Zinc Oxide and Organic – Inorganic Lead Halide Perovskite Thin Films for Solar Cells Application".
- [172] B. Ghosh, B.K. Singh, P. Banerjee, S. Das, Nucleation and growth of CBD-CdS thin films on ultrathin aluminium layers and annealing induced doping, *Optik (Stuttg)*. 127 (2016) 4413–4417. doi:10.1016/j.ijleo.2016.01.099.
- [173] M. Rami, E. Benamar, M. Fahoume, F. Chraïbi, A. Ennaoui, Effect of the cadmium ion source on the structural and optical properties of chemical bath deposited CdS thin films, *Solid State Sci.* 1 (1999) 179–188. doi:10.1016/S1293-2558(00)80073-4.
- [174] T. Kruger, W.B. Holzapfel, *La microscopie à force recherche en biologie*, 69 (1992) 7–9.
- [175] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Photoluminescence>, (n.d.).
- [176] G. Li, Z.K. Tan, D. Di, M.L. Lai, L. Jiang, J.H.W. Lim, R.H. Friend, N.C. Greenham, Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix, *Nano Lett.* 15 (2015) 2640–2644. doi:10.1021/acs.nanolett.5b00235.
- [177] A. Al-Shami, M. Lakhal, M. Hamedoun, A. El Kenz, A. Benyoussef, M. Loulidi, A. Ennaoui, O. Mounkachi, Tuning the optical and electrical properties of orthorhombic hybrid perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> by first-principles simulations: Strain-engineering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* (2017) 0–1. doi:10.1016/j.solmat.2017.06.047.
- [178] G. Abdelmageed, C. Mackeen, K. Hellier, L. Jewell, L. Seymour, M. Tingwald, F. Bridges, J.Z. Zhang, S. Carter, Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 174 (2018) 566–571. doi:10.1016/j.solmat.2017.09.053.
- [179] Q. Dong, Y. Yuan, Y. Shao, Y. Fang, Q. Wang, J. Huang, Abnormal crystal growth in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> using a multi-cycle solution coating process, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2464–2470. doi:10.1039/C5EE01179E.
- [180] S. Song, M.T. Hörantner, K. Choi, H.J. Snaith, T. Park, Inducing swift nucleation morphology control for efficient planar perovskite solar cells by hot-air quenching, *J. Mater. Chem. A.* (2017). doi:10.1039/C6TA09020F.
- [181] C. Properties, H.E. Process, C. Liang, O.E. Oyewande, Study on the Effect of Synthesis Temperature on the Structural , Surface Morphological and Optical Properties of Methyl Ammonium Lead Iodide Nanoparticles by Sol-Gel Method Study on the Effect of Synthesis Temperature on the Structural , Surface Morpholog, (n.d.). doi:10.1088/1757-899X/149/1/012078.
- [182] T. Oku, Crystal Structures and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, *Sol. Cells.* <http://dx>. (n.d.).
- [183] X. Guo, C. McCleese, C. Kolodziej, A.C.S. Samia, Y. Zhao, C. Burda, Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic–inorganic MAPbI<sub>3</sub> perovskite, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 3806–3813. doi:10.1039/C5DT04420K.
- [184] S. Park, W.J. Chang, C.W. Lee, S. Park, H. Ahn, K.T. Nam, hydriodic acid using methylammonium lead

- iodide in dynamic equilibrium with aqueous solution, 1 (2016) 1–8. doi:10.1038/NENERGY.2016.185.
- [185] G. Liang, P. Fan, J. Luo, D. Gu, Z. Zheng, SHORT COMMUNICATION A promising unisource thermal evaporation for in situ fabrication of organolead halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin film, (2015) 1901–1907. doi:10.1002/pip.
- [186] D.B.W.C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2008. doi:10.1007/978-0-387-40093-8.
- [187] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microsonde\\_de\\_Castaing](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microsonde_de_Castaing), (n.d.).
- [188] A. Jana, K.S. Kim, Water-Stable, Fluorescent Hybrid and Fully Inorganic Perovskites, *ACS Energy Lett.* (2018). doi:10.1021/acscenergylett.8b01394.
- [189] N. Marinova, S. Valero, J.L. Delgado, Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 488 (2017) 373–389. doi:10.1016/j.jcis.2016.11.021.
- [190] T.C. Wei, H.P. Wang, T.Y. Li, C.H. Lin, Y.H. Hsieh, Y.H. Chu, J.H. He, Photostriction of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Perovskite Crystals, *Adv. Mater.* 1701789 (2017) 1–9. doi:10.1002/adma.201701789.
- [191] R.K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky, I. Visoly-Fisher, L. Etgar, E.A. Katz, Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 326–330. doi:10.1021/jz502642b.
- [192] D.A. Egger, L. Kronik, Role of dispersive interactions in determining structural properties of organic-inorganic halide perovskites: Insights from first-principles calculations, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2728–2733. doi:10.1021/jz5012934.
- [193] E. Mosconi, A. Amat, K. Nazeeruddin, M. Gra, F. De Angelis, First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications, (2013).
- [194] E. Vega, M. Mollar, B. Marí, Synthesis of  $\text{MAPbBr}_3$ - $i$ Yi ( $Y=\text{I, Cl}$  and  $i=0, 1, 2, 3$ ) thin film perovskites, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 13 (2016) 30–34. doi:10.1002/pssc.201510107.
- [195] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L.E. Klüntberg, D.D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S.D. Stranks, H.J. Snaith, M. Atatüre, R.T. Phillips, R.H. Friend, High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1421–1426. doi:10.1021/jz5005285.
- [196] G. Xing, N. Mathews, S.S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing, *Nat. Mater.* 13 (2014) 476–480. doi:10.1038/nmat3911.
- [197] M. Park, N. Kornienko, S.E. Reyes-Lillo, M. Lai, J.B. Neaton, P. Yang, R.A. Mathies, Critical Role of Methylammonium Librational Motion in Methylammonium Lead Iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) Perovskite Photochemistry, *Nano Lett.* 17 (2017) 4151–4157. doi:10.1021/acs.nanolett.7b00919.
- [198] S. Nagane, U. Bansode, O. Game, S. Chhatre, S. Ogale,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ : Molecular Ion substituted hybrid perovskite, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9741–9744. doi:10.1039/b000000x.
- [199] Y. Tidhar, E. Edri, H. Weissman, D. Zohar, G. Hodes, D. Cahen, B. Rybtchinski, S. Kirmayer, Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: Implications for photovoltaic applications, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13249–13256. doi:10.1021/ja505556s.
- [200] T. He, Z. Liu, Y. Zhou, H. Ma, The stable perovskite solar cell prepared by rapidly annealing perovskite

- film with water additive in ambient air, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 176 (2018) 280–287. doi:10.1016/j.solmat.2017.12.015.
- [201] T. Salim, S. Sun, Y. Abe, A. Krishna, A.C. Grimsdale, Y.M. Lam, Perovskite-based solar cells: impact of morphology and device architecture on device performance, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 8943–8969. doi:10.1039/C4TA05226A.
- [202] F. Huang, Y. Dkhissi, W. Huang, M. Xiao, I. Benesperi, S. Rubanov, Y. Zhu, X. Lin, L. Jiang, Y. Zhou, A. Gray-Weale, J. Etheridge, C.R. McNeill, R.A. Caruso, U. Bach, L. Spiccia, Y.B. Cheng, Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells, *Nano Energy.* 10 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.nanoen.2014.08.015.
- [203] F. Huang, Y. Dkhissi, W. Huang, M. Xiao, I. Benesperi, S. Rubanov, Y. Zhu, X. Lin, L. Jiang, Y. Zhou, A. Gray-Weale, J. Etheridge, C.R. McNeill, R.A. Caruso, U. Bach, L. Spiccia, Y.B. Cheng, Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells, *Nano Energy.* 10 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.nanoen.2014.08.015.
- [204] S. Sanchez, X. Hua, N. Phung, U. Steiner, A. Abate, Flash Infrared Annealing for Antisolvent-Free Highly Efficient Perovskite Solar Cells, 1702915 (2018) 1–7. doi:10.1002/aenm.201702915.
- [205] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement, (2014) 1–7. doi:10.1002/adma.201401685.
- [206] F. Wang, S. Bai, W. Tress, A. Hagfeldt, F. Gao, Defects engineering for high-performance perovskite solar cells, *Npj Flex. Electron.* 2 (2018) 22. doi:10.1038/s41528-018-0035-z.
- [207] J.A. Sichert, Y. Tong, N. Mutz, M. Vollmer, S. Fischer, K.Z. Milowska, R. Garc, B. Nickel, C. Cardenas-daw, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldmann, Quantum Size Effect in Organometal Halide Perovskite Nanoplatelets, (2015). doi:10.1021/acs.nanolett.5b02985.
- [208] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, H. Zeng, Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides ( CsPbX<sub>3</sub> ), (2015) 7162–7167. doi:10.1002/adma.201502567.
- [209] Z. Xiao, R.A. Kerner, L. Zhao, N.L. Tran, K.M. Lee, T.W. Koh, G.D. Scholes, B.P. Rand, Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites, *Nat. Photonics.* 11 (2017) 108–115. doi:10.1038/nphoton.2016.269.
- [210] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A.J. Neukirch, G. Gupta, J.J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M.A. Alam, H.-L. Wang, A.D. Mohite, High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains., *Sci. (Washington, DC, United States).* 347 (2015) 522–525. doi:10.1126/science.aaa0472.
- [211] K. Wu, A. Bera, C. Ma, Y. Du, Y. Yang, L. Li, T. Wu, Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22476–22481. doi:10.1039/c4cp03573a.
- [212] N.D. Pham, V.T. Tjong, P. Chen, L. Wang, G.J. Wilson, J. Bell, H. Wang, Enhanced perovskite electronic properties via a modified lead(ii) chloride Lewis acid-base adduct and their effect in high-efficiency perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 5195–5203. doi:10.1039/c6ta11139d.
- [213] K. Kaur, N. Kumar, M. Kumar, Strategic review of interface carrier recombination in earth abundant Cu

- Zn – Sn – S – Se solar cells : current challenges and future prospects, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 5 (2017) 3069–3090. doi:10.1039/C6TA10543B.
- [214] J.C. Ramos, I. Mejia, A. Martinez, M.A. Quevedo-lopez, Supporting information . Direct on Chip Cadmium Sulfide Thin Film Transistors Synthesized Via Modified Chemical Surface Deposition, (2013) 4–5.
- [215] E. Çetinörgü, C. Gümüş, R. Esen, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1688–1693. doi:10.1016/j.tsf.2006.06.004.
- [216] M.A. Mahdi, Z. Hassan, S.S. Ng, J.J. Hassan, S.K.M. Bakhori, Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 3477–3484. doi:10.1016/j.tsf.2011.12.059.
- [217] X. Peng, H. Gu, T. Zhang, Morphological evolution of CdS films prepared by chemical bath deposition, 32 (2013) 380–389. doi:10.1007/s12598-013-0112-3.
- [218] S.B. Jambure, S.J. Patil, a. R. Deshpande, C.D. Lokhande, A comparative study of physico-chemical properties of CBD and SILAR grown ZnO thin films, *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 420–425. doi:10.1016/j.materresbull.2013.09.007.
- [219] S. Tec-Yam, R. Patiño, A.I. Oliva, Chemical bath deposition of CdS films on different substrate orientations, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 914–920. doi:10.1016/j.cap.2010.12.016.
- [220] M.A. Islam, F. Haque, K.S. Rahman, N. Dhar, M.S. Hossain, Y. Sulaiman, N. Amin, Effect of oxidation on structural, optical and electrical properties of CdS thin films grown by sputtering, *Optik (Stuttg).* 126 (2015) 3177–3180. doi:10.1016/j.ijleo.2015.07.078.
- [221] M.A. Islam, F. Haque, K.S. Rahman, N. Dhar, M.S. Hossain, Y. Sulaiman, N. Amin, Optik Effect of oxidation on structural , optical and electrical properties of CdS thin films grown by sputtering, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 126 (2015) 3177–3180. doi:10.1016/j.ijleo.2015.07.078.
- [222] S.A. Zaki, M.I. Abd-elrahman, A.A. Abu-sehly, N.M. Shaalan, M.M. Ha, Materials Science in Semiconductor Processing Thermal annealing of SnS thin film induced mixed tin sulfide oxides-Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for gas sensing : Optical and electrical properties, 75 (2018) 214–220. doi:10.1016/j.mssp.2017.11.034.
- [223] Y.M. Bakier, M.M. Ha, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Thickness and optical constants calculation for chalcogenide-alkali metal Se<sub>80</sub>Te<sub>8</sub>(NaCl)<sub>12</sub> thin film, 184 (2017) 243–248. doi:10.1016/j.saa.2017.05.013.
- [224] A.E. Al-salami, A. Dahshan, E.R. Shaaban, Optik Effect of film thickness on structural and optical properties of Cd-Zn-Te grown on glass and ITO substrates using electron beam evaporation, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 150 (2017) 34–47. doi:10.1016/j.ijleo.2017.09.062.
- [225] J.K. Rajput, T.K. Pathak, V. Kumar, M. Kumar, L.P. Purohit, Annealing temperature dependent investigations on nano-cauliflower like structure of CdO thin film grown by sol–gel method, *Surfaces and Interfaces.* 6 (2017) 11–17. doi:10.1016/j.surfin.2016.11.005.
- [226] J.N. Ximello-quiebras, G. Contreras-puente, Physical properties of chemical bath deposited CdS thin

- films, 82 (2004) 263–268. doi:10.1016/j.solmat.2004.01.023.
- [227] R. Mariappan, M. Ragavendar, V. Ponnuswamy, Growth and characterization of chemical bath deposited Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7337–7343. doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.088.
- [228] E.L. Moualkia, H., Hariach, S., Aida, M. S., Attaf, N & Laifa, Growth and physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition, *J. Phys. D Appl. Phys.* 135404 (2009) 1–7. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135404.
- [229] C.D. Lokhande, A. Ennaoui, P.S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner, H. Tributsch, Process and characterisation of chemical bath deposited manganese sulphide ( MnS ) thin films, *J. Phys. Chem. Solids* 330 (1998) 70–75.
- [230] A. Khare, Factors affecting the electro-optical and structural characteristics of nano crystalline Cu doped (Cd-Zn)S films, *J. Phys. Chem. Solids*. 73 (2012) 839–845. doi:10.1016/j.jpcs.2012.02.022.
- [231] F. Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu, Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 305–308. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.088.
- [232] S. Rondiya, A. Rokade, B. Gabhale, S. Pandharkar, M. Chaudhari, A. Date, M. Chaudhary, H. Pathan, S. Jadkar, Effect of Bath Temperature on Optical and Morphology Properties of CdS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition, *Energy Procedia*. 110 (2017) 202–209. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.128.
- [233] S. Yilmaz, Y. Atasoy, M. Tomakin, E. Bacaksiz, Comparative studies of CdS, CdS:Al, CdS:Na and CdS:(Al-Na) thin films prepared by spray pyrolysis, *Superlattices Microstruct.* 88 (2015) 299–307. doi:10.1016/j.spmi.2015.09.021.