

THESE

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

Centre de Recherche : Energie

Structure de Recherche : Matériaux, Nanomatériaux, pour la conversion

Photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE)

Discipline : Physique

Spécialité : Science des matériaux et énergie

Présentée et soutenue le 12/04/2025

Par :

Manale BATTAS

**Etude expérimentale des propriétés physiques de l'oxyde de zinc ZnO
dopé au cation métallique (Fe, Al) et de la pérovskite inorganique
CsPbBr₃ pour le photovoltaïque**

Devant le JURY :

Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES	Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences de Rabat	Président
Boubker FARES	PES	Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
Khalid NOUNEH	PES	Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
Zineb EDFOUF	MCH	Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
M'hamed OUBLA	MC	Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences	Membre Invité
LAHOUCINE ATOURKI	MCH	Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de thèse

Année universitaire 2024-2025

Dédicace

Pour mon encadrant pédagogique, Professeur Lahoucine Atourki, merci pour vos conseils précieux, vos commentaires éclairés, votre engagement indéfectible, et votre croyance en l'importance de cette recherche. Merci d'avoir illuminé mon chemin vers la connaissance.

Pour mes collègues et mes pairs, votre camaraderie, vos idées novatrices, ont permis l'étendue de ma créativité et enrichies mon expérience universitaire. Ma profonde gratitude à vous.

Pour ma petite famille Ahmed et Zakarya Battas, et Yamina Belqasmi, votre soutien indéterminé, et patience durant les différents obstacles rencontrés dans cette poursuite académique, ont été une source de force inébranlable. Merci d'avoir cru en moi, eu foi en moi, merci pour votre dévouement infinitésimal.

A tous ces mentors anonymes, dont les idées ont simulé ma pensée, merci d'avoir alimenté ma détermination.

Merci à tout le monde qui luttent pour un avenir vert, durable et prospère.

Dans la poursuite de la découverte,

Manale Battas.

Remerciements

La réalisation de cette thèse doctorale, témoigne de l'esprit de coopération du corps professoral du laboratoire Matériaux, Nanomatériaux, pour la conversion Photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE), dont le soutien a été indéniable, envers les diverses complexités, couvrant le domaine des cellules solaires photovoltaïques. Comme disait Sir Isaac Newton « "si j'ai vu plus loin c'est en me tenant sur les épaules des géants », ma profonde gratitude à tou(te)s contributeur(rice)s.

*Pour mon Directeur de thèse et responsable du laboratoire, Monsieur **Lahoucine ATOURKI**, MCH, votre mentorat été la force motrice de cette quête vers l'intégrité scientifique. Merci d'avoir façonner au travers vos encouragements, et perspicacité de vos conseils, ma passion croissante vers l'exploration de l'inconnu, par l'observation, l'expérimentation et l'analyse scientifique.*

*Au président du jury, Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUI**, PES, vos critiques pertinentes, et expertise scientifique, ont été indispensables dans l'affranchissement des divers obstacles de mon projet de recherche scientifique, et comme disait Marie Curie « Soyez moins curieux des gens, et plus curieux des idées ». Merci pour ces valeurs inculquées. Merci également pour la transformation des défis en opportunités de progression scientifique.*

*Pour Messieurs et Madame les rapporteurs et examinateurs, **Boubker FARES**, PES, **Zineb EDFOUF**, MCH et **Khalid NOUNEH**, PES merci pour vos diverses contributions constructives, qui m'ont mené non seulement à façonner le contenu de cette thèse doctorale, mais aussi à améliorer mon potentiel autant que chercheur.*

*A monsieur le membre invité **M'hamed OUBLA**, MC, Merci pour votre engagement à rendre le travail de recherche dans une amélioration perpétuelle, ayant mené à une reconnaissance scientifique.*

A mes collègues et pairs invité(e)s, merci pour l'échange intellectuel, et pour le voyage scientifique partagé, ayant instauré un environnement de recherche prospère, et une motivation commune, face aux divers challenges scientifiques.

Pour ma petite famille Battas et mes amis, votre soutien indéfectible a été la pierre angulaire de la résilience, clé de motivation incommensurable, me permettant de relever les défis de cette quête scientifique, avec persistance.

Cette reconnaissance est un hommage à chacun d'entre vous, qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce projet de thèse doctoral.

Dans la gratitude et la sagesse partagées,

Manale Battas.

Résumé

Cette thèse explore les matériaux émergents, à base d'éléments abondants sur Terre, à savoir les nanomatériaux et couches minces ZnO, par dopage aux cations métalliques (Fe, Al), en plus de la pérovskite inorganique CsPbBr₃, pour des applications en photovoltaïque, en raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles. L'impact des mécanismes de nucléation et de croissance des matériaux, de la diffusion de la lumière au travers l'Oxyde Transparent Conducteur (OTC), et les performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur sont étudiés, par des analyses de DRX, Raman, MEB, Photoluminescence, et par spectrophotomètre UV-Vis-NIR. Des études théoriques par la méthode de Pawley et par le logiciel Image J, de modélisation de la diffusion de la lumière par la théorie de diffusion scalaire, et de simulation des paramètres de performances de la cellule solaire FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/électrode, par SCAPS-1D, sont également exposés dans ce manuscrit.

Mots-clés : *Nanomatériaux, couche minces, matériaux abondants, matériaux transparents conducteurs, conversion de l'énergie*

This thesis explores emerging and abundant materials, namely the nanomaterials and thin films ZnO doped with metal cations (Fe, Al), in addition to inorganic perovskite CsPbBr₃, for photovoltaic applications, owing to their exceptional optoelectronic properties. The impact of nucleation and growth materials' mechanisms, the light diffusion onto the TCO, and the evolution of solar cell performances with thickness of the absorber are studied, through DRX, Raman, SEM, Photoluminescence, and UV-Vis-NIR spectrophotometer analyses. Theoretical studies using Pawley method and ImageJ software, light scattering modeling by scalar scattering theory, and simulation of solar cell FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/electrode performance parameters, by SCAPS-1D, are also presented in this manuscript.

Keywords: *Nanomaterials, thin films, abundant materials, transparent conductive materials, energy conversion.*

Figure 1: (a) Unités thermiques britanniques pour différents combustibles. (b) Proportion de différents secteurs énergétiques, incluant les énergies conventionnelles, avec les sources d'énergie non conventionnelles ou renouvelables.	2
Figure 2: Le triangle d'or du PV. Au centre : comparaison entre la technologie pérovskite et celle du c-Si, pour les trois sommets du triangle Les graphiques sur les sommets représentent les défis sur le chemin de la commercialisation. Coût (Module A : structure mésoporeuse, Module B : structure planaire inversée). Efficacité : (de haut en bas synthèse par : technique par revêtement par centrifugation, revêtement par doctor blade, revêtement par slot-die, sérigraphie, CVD, impression par ménisques). Durée de vie : tests de photo-stabilité du dispositif non-encapsulé, sous nitrogène : variation du PCE avec le temps.	3
Figure I-1: Graphisme résumant la transmission optique et la résistance de la couche, des OTCs de type p, représentatifs dans la littérature (carrés rouges) et de l'ITO commercial de type n.....	15
Figure I-2: Les efficacités optimisées des cellules solaires obtenues dans la recherche scientifique, reporté par le laboratoire national des énergies renouvelables (NREL).....	17
Figure I-3: (a) Première télévision pérovskite à base de points quantiques. (b) Première pérovskite photovoltaïque à compteur solaire.....	17
Figure I-4: Matériaux ETLs et HTLs utilisés pour les pérovskites (a) Différents matériaux ETL, pour les pérovskites. (b) Propriétés d'une couche ETL idéale. (c) Différents HTL, employés dans les pérovskites. (d) Propriétés d'une couche HTL idéale.....	18
Figure I-5: (a) Émission de la pérovskites $\text{MaxFa}_{1-x}\text{PbI}_3$, avec différents rapports des cations mixtes MA:FA. (b) Absorption UV-Vis du $\text{Cs}_x\text{Ma}_{1-x}\text{PbI}_3$. (c) Spectres Kubelka-Munk des films de pérovskites $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ avec différents rapports du Cs.	20
Figure I-6: (a) et (b) Photographie de la solution CsPbBr_3 respectivement purifiée et concentrée à 15 mg/mL. (c) Absorbance normalisée et les spectres PL du $\text{CsPbBr}_x\text{Y}_{1-x}$ à différents ratios d'halogénures. (d) Longueur d'onde du pic de photoluminescence en fonction de la durée de l'échange d'iodure et de chlorure pour le $\text{CsPbBr}_x\text{Y}_{1-x}$ à différents ratios d'halogénures.....	21
Figure I-7: (a) Caractéristique du courant et du voltage de la pérovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. (b) Efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde du $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. (c) Efficacité de la cellule pérovskite $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, en fonction de la stabilité journalière et de l'humidité.	22
Figure I-8: (a) ZnO wurtzite, montrant la coordination tétraédrique des atomes Zn et O. (b) Cellule unitaire de structure wurtzite.	23
Figure I-9: (a) et (b) Divers plans polaires et non-polaires de la structure wurtzite hexagonal du ZnO.	23
Figure I-10: LDOS résolus par vecteur d'onde, sur les trois premières couches des surfaces (0001)-Zn (panneau de gauche) et (0001)-O (panneau de droite).	25

Figure I-11: (a) Mobilité de Hall des échantillons du ZnO, en fonction de la concentration des électrons libres n. Les données expérimentales pour les films monocristallins sont représentées en gris et en rouge pour le ZnO polycristallins. (b) Mobilités théoriques pour différents processus diffusion affichées sur une échelle logarithmique. La ligne complète montre la courbe de Masetti. .	27
Figure I-12 : Famille des pérovskites (en vert : les cations organique ou inorganique monovalents, en bleu les cations du site B et en orange les anions du site X.).....	29
Figure I-13: Cellule unitaire de la structure pérovskite a une cellule unitaire (image de gauche), avec un cation B (en gris) octaédriquement coordonné, aux anions X (en violet) avec des cations A (en bleu) qui remplissant les vides entre les octaèdres.	30
Figure I-14: Les valeurs du facteur de tolérance (T_f), pour les pérovskites d'halogénures métalliques à base de plomb, en fonction des anions d'halogénures X, et des rayons du cation A.	32
Figure I-15: La dépendance de la température aux transitions de phase dans le CsPbBr_3	33
Figure I-16: Composés binaires et ternaires du diagramme de phase ternaire de Cs-Pb-Br à température ambiante.	34
Figure I-17: Structure de bandes du CsPbBr_3 , à gap direct.....	34
Figure I-18: (a) Diagramme de bande décrivant l'interaction entre les orbitales du métal s et de l'halogénure p, pour la pérovskite cubique CsBr_3 . (b) L'orbital projeté au DOS et le chevauchement hamiltonien orbital cristallin (COHP).....	35
Figure I-19: Energies du gap théoriques et expérimentales, de pérovskites hybrides et inorganiques.	36
Figure I-20: Spectre d'absorbance du CsPbBr_3 : (a) pour le TOL-LARP et (c) pour le EA-LARP. Spectre de photoluminescence du CsPbBr_3 : (b) pour le TOL-LARP (d) pour le EA-LARP. (e) Evolution des spectres d'absorbance à 450 nm et de l'énergie du gap, en fonction du temps, pour les deux méthodes LARP. (f) Variation de l'intensité PL et de la position du pic, dans le temps, pour les TOL-LARP et EA-LARP. (g) Evolution de l'absorbance à 450 nm en fonction du temps, pour le TOL-LARP et le EA-LARP, avec des injections multiples de précurseurs, où 10 μL du précurseur DMF est ajouté à cinq intervalles de 20 s. (h) Variation de la position de pic PL en fonction du volume du précurseur.....	39
Figure I-21: (a) Cellule solaire photovoltaïque bi-faciale ITO/AU/spiro-OmeTAD/ $\text{MaPbI}_3/\text{SnO}_2/\text{ITO}$, exposée à deux LEDs à 1000 lux. (b) Densité du courant et de puissance en fonction du voltage.(c) Efficacité de la cellule solaire, des deux côtés d'exposition à 1000 Lux.....	42
Figure I-22: Différents matériaux pigmentaires élaborées par revêtement par centrifugation, sur des pérovskites semi-transparentes.....	42
Figure I-23: Cartographie des opportunités photovoltaïques des pays Sunbelt*. Source : EPIA, Unlocking the Sunbelt potential of photovoltaics, 2010).....	43
Figure I-24: Courbe de la réponse de la résistance au capteur de gaz ZnO, exposé à 200 ppm H_2 , NH_3 et CO, mesurés à une température de 250 °C.....	48
Figure I-25: Principe d'une cellule PEC schématisée.....	49
Figure I-26: Production photo-catalytique de l' H_2 , en utilisant du Pt en co-catalyseur, en quatre cycles, au travers la structure $\text{Pt-CsPbI}_3/\text{pCN}$	51
Figure I-27: (a) Le gradient d'halogénure concentre les charges à la surface, ce qui entraîne la production de niveaux élevés de H_2 . (b) Le catalyseur phosphorène- MAPbI_3 noir montre une production élevée durant 100 h d'éclairage, avec des performances maintenues après un mois de stockage.....	52
Figure II-1: Schéma général d'un procédé de dépôt par pyrolyse par pulvérisation.	56

Liste des figures

Figure II-2: Les différents processus intervenant en spray CVD, en fonction de la température de dépôt.	57
Figure II-3: Différents mécanismes de croissance des couches minces : (a) le modèle de croissance des îlots. (b) le modèle couche par couche. (c) le modèle de croissance mixte.	58
Figure II-4: Image schématique des trois électrodes conventionnelles.	61
Figure II-5: Les régions approximatives dans lesquelles se produisent divers stades de transport des ions menant à l'électrodéposition.	63
Figure II-6: Représentation schématique des étapes du processus d'électrodéposition.	64
Figure II-7: Schéma de la technique de revêtement par centrifugation.	66
Figure II-8: Processus impliqués dans le dépôt par revêtement par centrifugation.	67
Figure II-9: Un voltammogramme cyclique représentatif pour : (a) le processus réversible. (b) le processus irréversible.	70
Figure II-10: Schéma du principe de diffraction aux rayons X.	72
Figure II-11: Schéma du principe du microscope électronique à balayage.	73
Figure II-12: Schéma du principe du spectroscope Raman.	74
Figure II-13: Schéma du principe du spectrophotomètre.	76
Figure II-14: Schéma du principe du spectrophotomètre avec sphère intégrante.	77
Figure II-15: Mesure de la transmittance et la réflectance, par sphère intégrante.	78
Figure II-16: Principe d'absorption et d'émission spontanée.	79
Figure II-17: Fenêtre principale du logiciel SCAPS 1-D.	82
Figure II-18: Fenêtre de définition de la cellule solaire.	83
Figure II-19: Panneau des propriétés des couches.	84
Figure III-1: (a) Diffraction des rayons X des films minces ZFO, pour diverses concentrations en dopant, déposés par pulvérisation chimique réactive. (b) La région étendue du pic de diffraction (002).	88
Figure III-2: Taille des cristallites, densité de dislocations et contrainte du réseau.	89
Figure III-3: Images MEB des films minces $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,05, 0,07, 0,1$ et $0,15$) déposés sur des substrats de verre à 450 °C. Licence n° 5210890898735.	91
Figure III-4: (a) Transmittance totale des films minces ZnO non dopés et dopés par Fe, et le facteur de Haze d'un système air/verre/ZFO/air, en fonction de la longueur d'onde. Ce dernier est marqué par une ligne pointillée. (b) Facteur de transmittance totale (—) et le facteur de Haze (---), pour les films ZFO synthétisés à $\lambda = 550$ nm, 650 nm, 750 nm et 850 nm.	92
Figure III-5: Absorption en fonction de la longueur d'onde.	93
Figure III-6: Facteur de Haze mesuré et simulé relatif à la transmittance, des couches minces texturées air/verre/ZFO/air, pour 5% et 7 % de concentration atomique de fer, dans la région du visible. Ici la rugosité de surface a été calculé analytiquement.	95
Figure III-7: Spectres Raman de films minces ZFO, pour divers pourcentages de dopage de Fe. L'entête contient l'expansion de la région du E_2 (haut) phonon mode.	97
Figure III-8: Spectres de photoluminescence pour les films minces ZFO à différent taux de dopage. La large bande d'émission bleu-vert a été déconvolué en deux pics gaussiens, pour l'échantillon dopé à	

Liste des figures

3 % en ZFO et est rapporté dans l'entête de la figure.....	98
Figure IV-1: Voltampérométrie cyclique J–V caractéristique de l'électrode FTO/substrat de verre pour la solution contenant 0,1 M KCl + 1 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ au pH=5,4.	104
Figure IV-2: Spectres de diffraction des rayons X du ZnO dopé à l'aluminium, électrodéposés sur le substrat FTO, comparés au standard JCPDS du ZnO, à savoir, (a) ZnO (b) 2 % en concentration atomique en aluminium (c) 4 % en concentration atomique en aluminium.	106
Figure IV-3 : Vue du dessus des images MEB des nanotiges ZnO et des nanofeuilles AZO, électrodéposés sur des substrats FTO à fort et faible grossissement : (a)(a') ZnO non dopé, (b)(b') ZnO dopé à 2 % en concentration d'aluminium et (c) (c') ZnO dopé à 4 % en concentration d'aluminium.....	109
Figure IV 4: Histogramme de distribution du diamètre des nanotiges pour : (a) ZnO et (b) AZO.....	109
Figure IV-5 : Mécanismes de croissance des nanotiges ZnO et des nanofeuilles AZO. Les flèches indiquent les directions de croissance du ZnO hexagonal, respectivement : en haut pour la direction [0001], à gauche pour la direction $[10\bar{1}0]$, marqué en vert dans la figure (c), à droite pour la direction $[1\bar{1}00]$, marqué en jaune dans la figure (c). (a) Nanotiges du ZnO sur les substrats FTO en utilisant 0,1 M KCl et 1mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$. (b) Effet des ions OH^- et des hydroxydes d'aluminium observé à 2 % AZO. (c) Effet des ions Al^{3+} observé à 4 % AZO.....	110
Figure IV-6: (a) Spectres de transmittance de l'UV au visible du ZnO et du AZO à différents pourcentages du dopant. (b) Évolution de la bande interdite en fonction de la concentration en aluminium.....	112
Figure V-1: (a) Profil de DRX de la couche mince CsPbBr_3 . (b) Spectres de diffraction des rayons X des données expérimentales et de l'affinement par la méthode Pawley.	117
Figure V-2: Image MEB du film CsPbBr_3 déposé par revêtement par centrifugation.	118
Figure V-3: Spectre de l'absorbance et de Photoluminescence à température ambiante.	118
Figure V-4 : Représentation de la structure du dispositif PSC modélisé dans cette étude.....	120
Figure V-5 : Variation des paramètres de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur et de la densité de donneurs de la couche FTO	142
Figure V-6. Épaisseur et densité de donneurs de la couche TiO_2 en fonction de différents paramètres photovoltaïques.....	144
Figure V-7. (a) Variation des paramètres de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur. (b) de la densité des défauts de la couche d'absorbeur de lumière pérovskite CsPbBr_3 . (c) Effet de la température sur les paramètres photovoltaïques.....	146
Figure V-8 : Comparaison des performances photovoltaïques pour différentes électrodes (Cu, Fe, Au, C, Ni, Pt).....	146

Liste des tableaux

Tableau I-1: Energie du gap (E_g), mobilités du réseau à température ambiante, et masses effectives des semi-conducteurs des groupes II-VI et d'autres OTCs, dans le cas de monocristaux.	15
Tableau I-2: Paramètres d'ajustement pour l'oxyde de zinc, par rapport à celui du silicium dopé au phosphore et au bore.....	27
Tableau I-3: Paramètres optiques et électriques du ZnO.	28
Tableau I-4: Résumé des majeurs OTCs de type p, reportés dans la littérature. Les valeurs pour l'ITO sont typiques du substrat commercialisé.....	41
Tableau I-5: Efficacité du module d'après les sites internet des fabricants, et de l'efficacité commercial du module, par rapport aux ratios d'efficacité des cellules de références.....	45
Tableau I-6: Résumé des CsPbBr_3 dans la littérature, pour les couches minces synthétisés par différentes méthodes.....	46
Tableau II-1: Types d'atomiseurs et leur fonctionnement.	55
Tableau II-2: Types d'électrodéposition et leur fonctionnement.	60
Tableau II-3: Les électrodes de référence les plus courantes et leurs potentiels.	62
Tableau III-1: Conditions d'optimisation de la technique spray pyrolyse.	88
Tableau III-2: Paramètres structuraux du ZFO, déposé par pulvérisation chimique réactive.....	90
Tableau IV-1: Masses des précurseurs utilisés par la technique d'électrodéposition.	103
Tableau IV-2: Variations de la contrainte du réseau, la taille des cristallites et des coefficients de texture pour les trois principaux pics de réflexion.....	107
Tableau V-1: Masses des précurseurs utilisés par la technique de revêtement par centrifugation...	116
Tableau V-2 : Liste des paramètres utilisés dans la simulation.....	121
Tableau V-3 : Contacts arrière utilisés dans la simulation.....	122

Liste des abréviations

ADL: Approximation de la densité locale.

ALD : Technique de dépôt de couches atomiques.

ARS : Diffusion résolue angulaire.

ARPES : Spectroscopie photo-électronique à résolution angulaire.

AVXPS : Spectroscopie de photoélectrons à rayons X, et à angle variable.

AZO : Oxyde de zinc, dopé à l'aluminium.

BC : Bande de conduction.

BL : Couche tampon.

BV : Bande de valence.

BIPV : Photovoltaïque intégré au bâtiment.

CAICISS : Spectroscopie par dispersion d'ions, par collision coaxiale.

CCD : Dispositif à couplage de charge.

CCNUCC : Conventions-cadre des Nations-Unis sur le changement climatique.

CNTs : nanotubes de carbone.

COP : Conférence des parties.

DFT : Théorie de la densité fonctionnelle.

DMF : N,N-Diméthylformamide.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DRX : Diffraction de Rayons X.

DSSCs : Cellule solaire sensibilisées aux colorants.

EELS : Spectroscopie de perte d'énergie électronique.

Eg : Energie du gap ou bande interdite.

ETBM : Méthode empirique à liaisons fortes.

ETL : Couche de transport d'électrons.

EXAFS : Structure fine d'absorption des rayons X étendue.

FF : Facteur de remplissage.

FTO : Oxyde d'étain, dopé au fluor.

FWMH : Largeur à mi-hauteur.

GGA : Approximations de gradient généralisées.

Liste des abréviations

GW : Approximation de l'énergie propre.

HI : Acide iodhydrique.

HSE : Méthode fonctionnelle hybride.

HTL : Couche de transport de trous.

i-BPPV : Pérovskites photovoltaïques intérieurs bifaciales.

ICSD : Base de données sur la structure inorganiques des cristaux.

IPCE : Efficacité du photon incident par rapport au courant incident.

ITO : Oxyde d'indium-étain.

JCPDS : Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres.

LARP : Technique de re-précipitation assistée par ligands.

LCD : Ecrans à cristaux liquides.

LCOE : Le coût nivelé de l'énergie.

LDA : Approximation de densité locale.

LDOS : La densité localisée des états.

LED : Diode électroluminescente.

MAPbI₃ : Iodure de méthylamonium de plomb.

MBC : Le minimum de la bande de conduction.

MBV : Le maximum de la bande de valence.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscope électronique à transmission.

MOCVD : Technique de dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur.

MTC : Matériaux transparents conducteurs.

NBE : Bord de la bande proche.

NIR : Proche infrarouge.

OIH-PSCs : Cellules solaires pérovskites hybride organique-inorganique.

OLED : Diodes électroluminescentes organiques.

OTC : Oxyde transparent conducteur.

PCE : Rendement de conversion de puissance.

PEC : Cellule photoélectrochimique.

pH : Potentiel hydrogène.

PL : Photoluminescence.

Liste des abréviations

PLD : Technique de laser pulsé.

PV : Photovoltaïque.

PVT : Photovoltaïques thermiques.

QDSSCs : Cellules solaires sensibilisées aux points quantiques.

SCAPS-1D : Simulateur de capacité de cellules solaires à une dimension.

SCE : Electrode calomel saturée.

SHE : Hydrogène standard.

SIC : Correction d'auto-interaction.

SIC-PP : Interaction auto-atomique corrigé par pseudo-potentiels.

SIH : Efficacité solaire-hydrogène.

Spray pyrolyse : pulvérisation chimique réactive.

STEM-HAADF : Microscopie électronique en transmission en champ sombre annulaire.

STH : Solaire à hydrogène.

TFT : Transistors à effet de champ.

UPS : Spectroscopie photo-électronique ultraviolette.

UV : Ultra-violet.

UV-Vis : Ultra-violet et visible.

VASP : Package de simulation Vienna ab initio.

ZFO : oxyde de zinc, dopé au fluor.

ZnO : oxyde de zinc.

Tables des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé	iv
Abstract.....	v
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations.....	xi
Table des matières.....	xviii
Introduction Générale.....	1
Motivation	7
Chapitre I : Etude Bibliographique.....	10
I.1 Les Oxydes Transparents et Conducteurs	11
I.1.1 Historique, contexte et enjeux	11
I.1.2 Propriétés opto-électroniques	13
I.2 Les pérovskites	16
I.2.1 Historique, contexte et enjeux	16
I.2.2 Propriétés opto-électroniques du groupe d'halogénures.....	18
I.3 Oxyde de zinc (ZnO).....	22
I.3.1 Structure cristallographique	22
I.2.2 Propriétés opto-électroniques	25
I.4 Bromure de plomb césium (CsPbBr ₃)	29
I.4.1 Structure cristallographique	29
I.4.2 Propriétés opto-électroniques	35
I.5 Applications.....	40
I.5.1 Electronique transparente	40
I.5.2 Photovoltaïque	42
I.5.3 Capteur de gaz.....	46
I.5.4 Production d'hydrogène.....	48
Chapitre II: Techniques de dépôt, de simulation, et méthodes de caractérisations	53
II.1 Introduction.....	54
II.2 Procédé de dépôt par pulvérisation chimique réactive « spray pyrolyse»	54

Tables des matières

II.2.1	Equipement de la technique	55
II.2.2	Processus du dépôt	56
II.2.3	Mécanisme de formation de la couche mince	58
II.2.4	Paramètres du dépôt.....	59
II.3	Procédé de dépôt par électrodéposition	60
II.3.1	Equipement de la technique	60
II.3.2	Processus du dépôt	62
II.3.3	Mécanisme de formation des nanomatériaux	63
II.3.4	Paramètres du dépôt.....	64
II.4	Procédé de dépôt par revêtement par centrifugation.....	65
II.4.1	Equipement de la technique	65
II.4.2	Processus du dépôt	66
II.4.3	Mécanisme de formation des couches minces	67
II.4.4	Paramètres du dépôt.....	68
II.5	Méthodes de caractérisations.....	68
II.5.1	Voltammétrie cyclique	69
II.5.2	Diffraction aux rayons X (XRD)	70
II.5.3	Microscope électronique à balayage (MEB).....	72
II.5.4	Spectroscopie Raman	74
II.5.5	Spectrophotomètre UV-Visible-NIR	75
II.5.6	Photoluminescence (PL)	78
II.6	Simulation par SCAPS-1D.....	80
II.6.1	Présentation du logiciel.....	80
II.6.2	Interfaces de SCAPS-1D	81
Chapitre III: Films minces ZnO dopé au Fe par pulvérisation chimique réactive		
« spray pyrolyse ».....		85
III.1	Introduction.....	86
III.2	Elaboration des échantillons	86
III.2.1	Préparation des substrats.....	86
III.2.2	Préparation des solutions.....	87
III.3	Propriétés structurales et micro-structurales	88
III.3.1	Diffraction aux rayons X	88
III.3.2	Analyses par microscopie électronique à balayage	90
III.4	Propriétés optiques	91

Tables des matières

III.4.1	Spectrophotométrie UV-Vis-NIR	91
III.4.2	Modélisation optique	94
III.4.3	Spectroscopie Raman	96
III.4.4	Photoluminescence	98
III.5	Conclusion	99
Chapitre IV:	Nanomatériaux du ZnO dopé à l'Al par électrodéposition.....	101
IV.1	Introduction.....	102
IV.2	Elaboration des échantillons	102
IV.2.1	Préparation des substrats.....	102
IV.2.2	Préparation des solutions	103
IV.3	Voltammétrie cyclique	103
IV.4	Propriétés structurales et micro-structurales	105
IV.4.1	Diffraction aux rayons X	105
IV.4.2	Analyses par microscopie électronique à balayage	107
IV.5	Propriétés optiques par spectrophotomètre UV-Vis-NIR	111
IV.6	Conclusion	112
Chapitre V :	Films minces CsPbBr₃ par revêtement par centrifugation.....	114
V.1	Introduction.....	115
V.2	Elaboration des échantillons	116
V.2.1	Préparation des substrats.....	116
V.2.2	Préparation des solutions.....	116
V.3	Propriétés structurales et micro-structurales	116
V.3.1	Diffraction aux rayons X	116
V.3.2	Analyse par microscopie électronique à balayage	117
V.4	Propriétés optiques	118
V.5	Simulation par SCAPS-1D.....	119
V.5.1	Influence de l'oxyde conducteur transparent.....	122
V.5.2	Influence de la couche de transport d'électrons (ETL)	123
V.5.3	Influence de l'absorbeur de lumière pérovskite CsPbBr ₃	125
V.5.4	Impact du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques.....	126
V.6	Conclusion	127
Conclusion générale	129	
Références des chapitres.....	133	

Introduction Générale

En 2015, le taux de consommation mondiale de l'énergie primaire était de 18 TW (soit $5,67 \cdot 10^{20}$ J), dont 86 % provenaient de sources fossiles ¹. A ce jour, deux dilemmes fondamentaux, constituent les enjeux socio-économiques actuels, à savoir, l'épuisement des ressources naturelles, et l'impact environnemental causé par les gaz à effet de serre. Afin d'assouvir les besoins économiques et technologiques des 8 milliards d'habitants présents sur Terre, la priorité devait être donnée aux ressources énergétiques renouvelables, technologies à faible teneur en carbone, en association avec le captage et le stockage de ce dernier. Il est estimé que le taux de consommation d'énergie en 2050, devrait être de 27 TW, et en 2100, de 43 TW ².

La figure 1 schématise les ressources énergétiques mondiales, comprenant le pétrole, le gaz, le charbon et les énergies renouvelables. Il est estimé que la production d'énergies renouvelables devrait présenter 50 % de la production totale d'énergie en 2050, et 90 % d'ici 2100 ¹.

La politique actuelle cherche à utiliser des matériaux abondants dans la croûte terrestre et non-toxique, pour stabiliser le réchauffement climatique planétaire, comme recommandé lors des conférences des parties (COP), sous la supervision des Conventions-Cadre des Nations-Unies sur les changements climatiques (CCNUCC).

En outre, l'énergie solaire étant la source d'énergie la plus abondante, verte, et durable, cette dernière devrait remplacer les sources d'énergies traditionnelles, et jouer un rôle prépondérant dans la résolution des pénuries d'énergie, et de la pollution environnementale. 10 TWh d'énergie photovoltaïque pourrait être déployée d'ici 2030, pour assouvir la moitié de la consommation d'électricité mondiale, selon Needleman et al.³. Pour ce faire, deux conditions se doivent de co-exister : la compétitivité ou la rentabilité des coûts, par rapport aux technologies fossiles, et la durabilité des panneaux photovoltaïques ⁴. La corrélation entre ces paramètres cités est calculée, au travers le coût nivelé de l'énergie (LCOE), c'est le triangle magique des exigences photovoltaïques, qui comprend un rendement élevé, à faible coût, et avec une longue durée de vie ⁴. Les calculs des modèles LCOE ont prédit que la pérovskite suivra la technologie du silicium et du CdTe, comme schématisé dans la figure 2 ⁵.

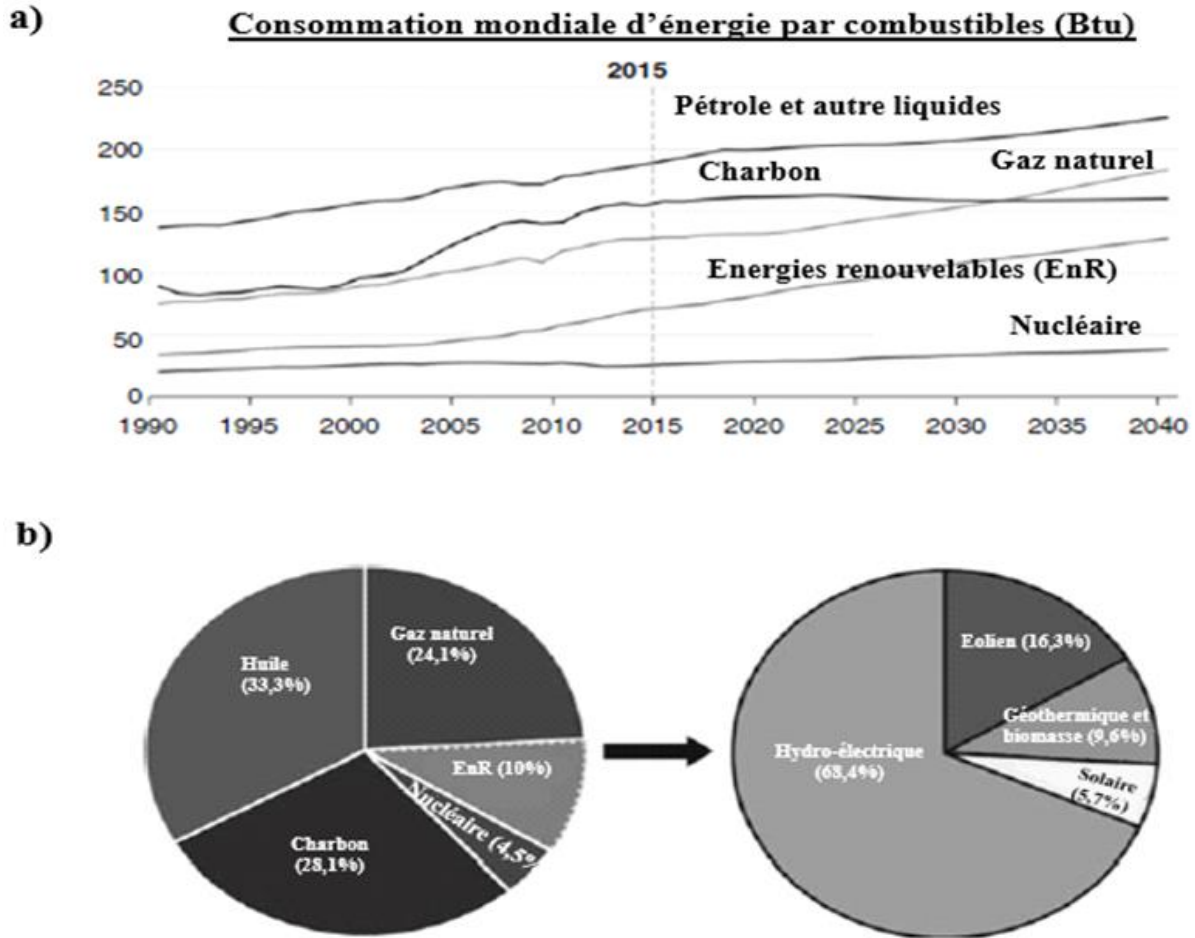


Figure 1: (a) Unités thermiques britanniques pour différents combustibles. (b) Proportion de différents secteurs énergétiques, incluant les énergies conventionnelles, avec les sources d'énergie non conventionnelles ou renouvelables.

paramètres cités est calculée, au travers le coût nivelé de l'énergie (LCOE), c'est le triangle magique des exigences photovoltaïques, qui comprend un rendement élevé, à faible coût, et avec une longue durée de vie ⁴. Les calculs des modèles LCOE ont prédit que la pérovskite suivra la technologie du silicium et du CdTe, comme schématisé dans la figure 2 ⁵.

Les améliorations de l'efficacité de conversion, et de la durabilité, sont aussi soutenues par l'émergence de nouvelles technologies de cellules solaires, utilisant des matériaux complexes et avancés, comme les colorants sensibilisés, les matériaux organiques, les points quantiques, et les multi-jonctions ⁶.

Que ce soit en architecture mésoscopique, planaire normale ou planaire inversée, habituellement un dispositif efficace de cellule solaire, à base de pérovskite, est composé d'un Oxyde Transparent Conducteur (OTC), d'une couche d'absorption de lumière en pérovskite, prise en sandwich entre une couche de transport d'électrons (ETL), et une couche de transport

Introduction générale

de trous (HTL), et une électrode métallique est employé autant que contact arrière ⁷. Des couches tampons peuvent également être insérées à l'interface, entre la couche de pérovskite et l'ETL ou la HTL, ou entre l'électrode de contact arrière et l'ETL ou la HTL.

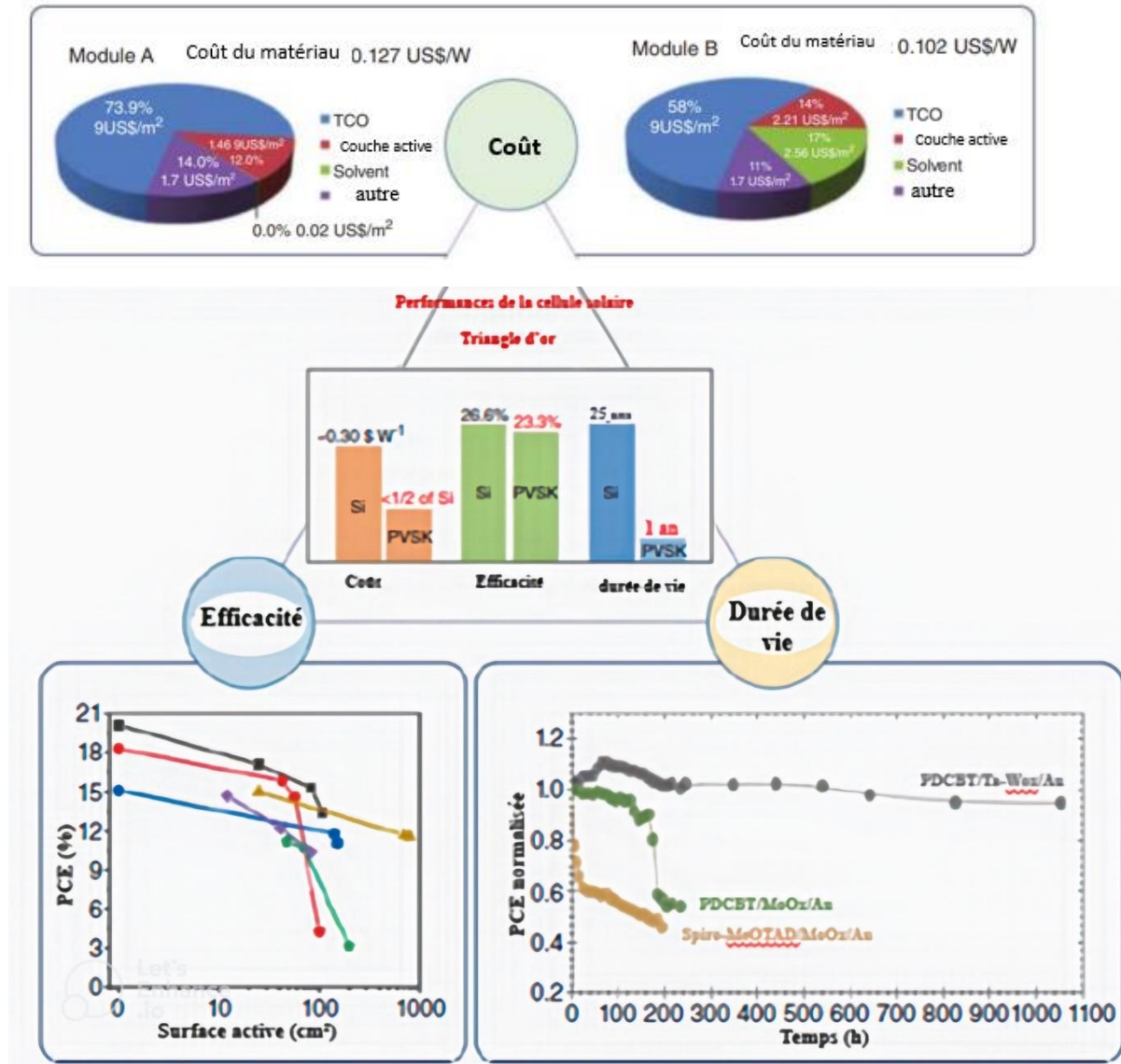


Figure 2: Le triangle d'or du PV. Au centre : comparaison entre la technologie pérovskite et celle du c-Si, pour les trois sommets du triangle. Les graphiques sur les sommets représentent les défis sur le chemin de la commercialisation. Coût (Module A : structure mésoporeuse, Module B : structure planaire inversée). Efficacité : (de haut en bas synthèse par : technique par revêtement par centrifugation, revêtement par doctor blade, revêtement par slot-die, sérigraphie, CVD, impression par ménisques). Durée de vie : tests de photo-stabilité du dispositif non-encapsulé, sous nitrogène : variation du PCE avec le temps.

En outre, trois interfaces principales existent, indépendamment de la structure solaire élaborée

1. Couche ETL/ HTL ou ETL
2. ETL ou HTL/pérovskite
3. ETL ou HTL/électrode

Cependant, bien que les propriétés de la couche active soient des facteurs essentiels pour l'obtention de dispositifs à haut rendement, la nature des interfaces dans les matériaux et les mécanismes opto-électroniques y découlant joue un rôle crucial dans la performance du dispositif, sa durée de vie opérationnelle, et sa stabilité ⁸.

La couche de transport des électrons de haute qualité devrait avoir les propriétés suivantes : (i) un alignement énergétique approprié avec les autres composants, qui permet d'assurer le transfert efficace des électrons, (ii) une mobilité électronique et une conductivité électrique élevées, et (iii) une haute transparence, sous irradiation lumineuse, et une stabilité, sous lumière UV ⁹. Ceci fait des oxydes métalliques de transition, tels que le TiO₂, le ZnO, et le SnO₂, les matériaux inorganiques les plus convoités, dans les cellules à pérovskite, en raison de leur dualité optique et électrique, de leur caractère de type n, avec des fonctions de travail et des bandes de conduction, qui se rapprochent de celle de la couche active ¹⁰. De plus leur bande interdite supérieure à 3 eV, fait que les bandes de valence de ces oxydes sont profondément liés à la bande de valence de pérovskite, fournissant ainsi une efficace barrière de blocage des trous, et moins de recombinaison à l'interface ¹¹. A titre d'exemple, l'utilisation du ZnO ou du TiO₂, autant que ETL, permet l'obtention d'un minimum de la bande de conduction (MBC), respectivement de 4 eV et 4,1 eV, ce qui assure une facilité d'extraction électronique de la couche active, ainsi qu'un maximum de bande de valence (MBV), respectivement de 7,6 eV et 7,3 eV, comme requis par les propriétés de blocage des trous ^{12 13}.

Pour ce qui est des OTCs tels que l'ITO, le FTO, le AZO (ZnO :Al), et le GZO (ZnO :Ga), leurs stabilités chimique et thermique élevées, et la possibilité de régler leur fonction de travail en fonction de l'application souhaitée, fait d'eux des matériaux très convoités dans les cellules solaires. Ces derniers sont connus, à avoir une transparence excédant les 90%, à 550 nm, et une résistance de couche de 10 Ω/cm^2 à 30 Ω/cm^2 , une large énergie du gap, dépassant les 3 eV ¹⁴ ainsi qu'une densité de porteurs de charge de type n, de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} ¹⁴. Parmi eux, le ZnO a une large énergie de liaison de 60 meV, une cinétique redox rapide, de remarquables propriétés piézo-électriques, une stabilité contre la photo-corrosion, et une conductivité et mobilité électriques relativement élevées, ce qui en a fait notre champ d'investigation durant cette thèse doctorale.

Il est à savoir que les techniques de piégeage de lumière à travers l'élaboration d'une surface texturée dans l'OTC, ou d'une interface rugueuse, permet une meilleure efficacité de photo-conversion à faible coût. Ceci conduit à la réflexion ou à la diffusion à l'interface, allongeant

le trajet du photon, et assurant une absorption efficace de la lumière ¹⁵. Le comportement de diffusion de la lumière, près de la surface de l'échantillon, peut être décrit par le facteur de Haze et la diffusion résolue angulaire (ARS), respectivement définis par la fraction de la lumière diffusée, et l'intensité de la lumière diffusée dans toutes les directions ¹⁶.

Les états de pièges à la surface ou à l'interface des matériaux constituant la cellule solaire peuvent également augmenter la recombinaison des charges, réduisant ainsi la stabilité structurelle du dispositif, faisant de l'ingénierie de l'interface, de la passivation de la surface et de l'ingénierie compositionnelle, des voies de recherche phares pour la communauté scientifique ¹⁷. Deux principales approches pour l'amélioration des performances et de la stabilité des dispositifs, par l'ingénierie interfaciale existent ¹⁸. La première s'intéresse au contrôle de la morphologie, le taux de recouvrement du matériau, la synthèse par différentes techniques de dépôt, le traitement au solvant et l'incorporation d'additifs ; la seconde approche consiste en l'incorporation de matériaux fonctionnels, entre la couche active et les couches de transport de charge, visant à supprimer les processus de recombinaison de charge ou la diffusion d'espèces indésirables. L'ingénierie interfaciale permet également une collecte plus efficace de la lumière ¹⁹, une séparation et transport de charge améliorés ²⁰, une stabilité améliorée ²¹ et une hystérésis de courant-tension (I-V) supprimée ²².

Pour ce qui est de la pérovskite, deux types de facteurs affectent sa durée de vie ⁵, des facteurs externes, tels que l'oxygène, l'humidité, et la lumière ultraviolette, et des facteurs internes, à savoir l'instabilité thermique, et la migration ionique. Ces derniers peuvent être régulés par l'ingénierie compositionnelle, du site cationique A, et/ou par l'incorporation d'ions alcalins ²³. Les facteurs externes peuvent être réduits par le développement d'encapsulants et des filtres UV ¹⁸.

Selon les normes internationales (IEC 61646, essais en chambre climatique), une stabilité à long terme d'au moins 85°C, est requise dans l'industrie, pour concurrencer les autres technologies de cellules solaires ²⁴. Ceci écarte les pérovskites hybrides organiques-inorganiques de notre domaine d'étude, en raison de la dégradation des cations organiques, en cas de stress thermique à long terme, mais aussi en cas d'attaque à l'humidité ou à de l'illumination.

En revanche, les pérovskites tout-inorganiques peuvent facilement résister à des températures supérieures à 400°C, sans dégradation, démontrant leur excellente stabilité thermique à long

terme ²⁵, et une bonne stabilité sous irradiation ultraviolette ²⁶, ce qui en fait notre champ de recherche de prédilection, avec le ZnO. Précisément, notre choix s'est orienté vers le CsPbBr₃, en raison de sa stabilité face à l'humidité et à l'oxygène ²⁷, sa mobilité électrique remarquable, ainsi que sa grande longueur de diffusion.

Les techniques d'élaboration par voie chimique, à savoir la pulvérisation chimique réactive, le revêtement par centrifugation et l'électrodéposition ont été employées, dans la synthèse de nos matériaux, pour leur faible coût et potentiels applications sur de larges surfaces, - sauf pour l'électrodéposition, qui est toujours en son stade de recherche - .La possibilité d'usage de basses températures dans ces techniques choisies, permettant de meilleure qualité du film, qui est fortement dépendante de la cristallinité des matériaux, et de leur morphologie.

De ce fait, l'impact de ces deux paramètres a été étudié en profondeur, et leurs incidences sur les propriétés physico-chimiques des films synthétisés, seront déduites. Pour la cristallisation des films de par la taille des cristallites, la densité des dislocations, la contrainte du réseau, mais également de l'affinement des paramètres de la maille, de la densité du composé et du volume de la cellule, ainsi que des positions atomiques, du facteur d'agitation et du taux d'occupation. Pour ce qui est de la morphologie, la distribution des matériaux, leurs dimensions, et l'impact des orientations cristallographiques sur la rugosité des échantillons, seront explorés.

Ce projet de thèse est réparti en cinq chapitres distincts :

Le premier chapitre aborde l'historique, le contexte général, et les enjeux des groupes de famille des matériaux étudiés, ainsi que leurs propriétés opto-électroniques, tout en mettant l'accent sur les applications phares de ces derniers. La structure cristallographique du ZnO et du CsPbBr₃, ainsi que les défauts intrinsèques, et incorporés, dans ces deux matériaux seront abordés, et leurs propriétés opto-électroniques éclaircies.

Le second chapitre permettra de s'accoutumer avec les diverses techniques de synthèse utilisées, dans le cadre de son travail, en mettant la lumière sur leur processus de dépôt, mécanismes de formation des matériaux, ainsi que les paramètres les affectant. Ensuite, les méthodes de caractérisations structurales, morphologiques et optiques, employées seront exposées, en plus du logiciel utilisé dans la simulation de notre cellule solaire.

Les trois derniers chapitres énoncent les résultats théoriques par la méthode de Pawley et la diffusion scalaire de la lumière, les résultats expérimentaux, de modélisation et de simulation

obtenus, concernant les couches minces et nanomatériaux du ZnO, dopés à l'aluminium et au fer, ainsi que le film CsPbBr₃. D'abord sont abordés le protocole et conditions de préparation des échantillons dopés, aux cations métalliques, élaborés. Le dopant est incorporé à des teneurs n'excédant pas les 15% de concentration atomique, afin de réduire au maximum la densité des défauts, améliorant ainsi les propriétés de transport électronique du matériau.

Dans le chapitre trois, l'étude par la méthode d'analyse de la diffusion de la lumière à l'interface des couches minces ZFO a été réalisée, par spectrophotomètre UV-Vis avec une sphère intégrante in-situ, et un bon accord entre le facteur de haze relative à la transmittance, théorique et simulé, a été obtenu. En complément aux analyses des modes vibrationnels, et de la photoluminescence, les analyses MEB ont également permis de remonter à la distribution en longueur, et en surface, des matériaux synthétisés, par Image J, qui seront exposés.

Dans le chapitre quatre, nos majeures investigations ont concerné les mécanismes de formation des nanomatériaux AZO, par l'évaluation et l'observation de l'extensibilité des nanostructures, de une à deux dimensions, et ce, par l'observation et l'analyse de leur structure interne et de la morphologie. Un modèle du mécanisme de nucléation et de croissance est proposé, basé sur le phénomène d'inversion de la polarité, encouru lors du dopage. L'effet du dopant des nanomatériaux, a également été analysé, en termes de granulométrie, de l'orientation de la croissance des films, et de transmittance.

Le 5^{ème} chapitre traite des propriétés structurales, morphologiques et optiques de la couche mince de pérovskite inorganique CsPbBr₃, ainsi que les performances de la cellule solaire à base de nanotubes de carbone, par suite à une simulation numérique. En outre, l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Pawley est réalisé et la corrélation entre les analyses de photoluminescence et de l'absorbance est aussi présentée. L'étude clarifie également l'effet de l'épaisseur de l'absorbeur sur les performances de la cellule photovoltaïque FTO/ZnO/CsPbBr₃/CNT et FTO/TiO₂(BL)/TiO₂(meso)/CsPbBr₃/CNT, résolus via le simulateur SCAPS-1D.

Motivation

Cette thèse doctorale s'inscrit dans un contexte de recherche sine qua non, entre nanomatériaux et couches minces, dans la science des matériaux semi-conducteurs, pour des applications en

énergie solaire de 2^{ème} et 3^{ème} générations, à travers l'étude des propriétés opto-électroniques, de la couche de transport des électrons ZnO, et de l'absorbeur CsPbBr₃.

Ces deux matériaux ont suscité un intérêt considérable par la communauté scientifique, en raison de la polarité et morphologie modulable du premier, et à parer l'instabilité due à l'humidité et à l'oxygène, pour le second. Notre choix stratégique s'est orienté vers des techniques de synthèse par voie chimique, à savoir l'électrodéposition, la pulvérisation chimique réactive et le revêtement par centrifugation, en raison de leur faible coût de fabrication, et leur capacité à être développées sur de larges surfaces.

Notre motivation découle de la nécessité impérieuse de comprendre en profondeur les caractéristiques structurales, morphologiques, et optiques de ces matériaux, ainsi que de dévoiler les possibilités offertes, par le dopage aux cations métalliques, notamment avec du fer (Fe), de l'aluminium (Al), afin de moduler les propriétés électroniques et structurales du matériau synthétisé, et d'améliorer ses performances. Par conséquent, une combinaison entre approches théoriques, expérimentales, et modélisation ont été utilisés à cet effet. Effectivement, des méthodes d'analyses avancées telles que la diffraction aux rayons X a été employée, et l'ajustement des spectres cristallographiques en découlant analysés, par la théorie de Pawley, le microscope électronique à balayage a également été utilisé, et une proposition du mécanisme de croissance des nanomatériaux AZO a été suggéré, par l'exploration de la variabilité de la polarité du matériau, au travers les imageries à grande échelle, récoltées par MEB. La spectrophotométrie UV-Vis, avec une sphère intégrante in-situ, a également permis l'analyse optique des matériaux, et une modélisation du comportement de diffusion de la lumière, au travers le ZFO, par la théorie scalaire a été proposé. La photoluminescence a également été employé afin d'identifier les niveaux d'impuretés et de défauts dans nos couches minces. En outre, la spectroscopie Raman a été exploité, afin d'étudier les modes vibrationnels des matériaux synthétisés. Pour finir, une simulation des performances de la cellule solaire à base du CsPbBr₃ et de CNT a également été réalisée, par le biais du logiciel SCAPS-1D.

L'étude approfondie et systématique des propriétés physico-chimiques de l'oxyde du zinc et du bromure de plomb césium, et des mécanismes sous-jacents en découlant au travers leur dopage, a été explorée, et ce, sous leur forme en nanomatériaux et en couches minces. Cette recherche revêt d'une importance cruciale dans la quête de solutions prometteuses dans le domaine des semi-conducteurs, suite à des améliorations substantielles des performances optoélectroniques du ZnO dopés et du CsPbBr₃, au travers une approche multidimensionnelle, alliant synthèse

Introduction générale

contrôlée, à des investigations approfondies, sur la structure, la composition et les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, ainsi qu'à de la modélisation et de la simulation.

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Les Oxydes Transparents et Conducteurs

I.1.1 Historique, contexte et enjeux

L'étude des matériaux transparents conducteurs (MTCs) a émergé en 1907, par Karl Bädeker, sur l'oxyde de cadmium, et ce, par oxydation thermique d'une pellicule pulvérisée, sous vide, du cadmium métallique ¹⁴. Depuis, il a fallu attendre les années 1930-1940, pour que les recherches de nouveaux MTCs, voient le jour. Deux brevets ont été déposés sur l'oxyde d'étain dopés et non-dopés, de type n¹⁴. Toutefois, l'élaboration de matériaux actifs de type p, a stagné jusqu'en 1993 ²⁸, où l'étude a porté sur l'oxyde de nickel, et en 1997, les travaux expérimentaux de Kawazoe et ses collaborateurs ont porté sur le CuAlO₂²⁹. L'utilisation industrielle à grande échelle des OTCs remontent à la seconde guerre mondiale, pour l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (SnO₂ : Sb), autant que dégivreurs pour les pare-brises d'avions. Ce champ d'application s'est étendu depuis aux véhicules, et est encore un marché important des OTCs.

L'oxyde de zinc (ZnO), quant à lui, a été soutiré par fusion du minerai de cuivre, dès l'âge de bronze, spécifiquement utilisé pour la guérison des blessures. Ensuite son utilisation s'est orienté vers la production du laiton (alliage Cu-Zn), durant de nombreux siècles ³⁰. Vers le début de l'ère industrielle, le ZnO a été appliqué dans les peintures blanches, avec un monopole chinois, mais aussi, dans le caoutchouc, pour l'activation du processus de vulcanisation, et dans les émaux vitrifiés (c'est-à-dire la porcelaine). En 1912, le ZnO a été étudié autant que semi-conducteur. Sa structure cristalline fût déterminée par Bragg ³¹, pendant la première guerre mondiale, et ses propriétés piézoélectriques ont été découvertes en 1960, conduisant à sa première application en électronique, autant que couche mince, dans les dispositifs d'ondes acoustiques de surface³¹.

Divers domaines technologiques s'axent sur les MTCs, qui comprennent les OTCs, mais aussi les polymères organiques conducteurs, comme les polypyrroles et leurs dérivés, les réseaux de nanofils métalliques, les nanotubes de carbone (CNTs), et les matériaux bidimensionnels, comme le graphène ¹⁴. Ce dernier a des propriétés électroniques imbattables, en particulier une conductivité et mobilité extrêmement élevées, ainsi qu'une transparence optimale de 97,5%, des UV au NIR³².

D'autres méthodes prometteuses pour les MTCs, consistent en des nanoparticules métalliques à motifs, formant des grilles ou des réseaux alvéolaires...etc. En effet, les grilles métalliques à base de nanoparticules affichent une transparence élevée supérieure à 85%, et une faible résistivité de couche $<30 \Omega \text{ cm}^{-1}$, qui peuvent être adaptées en modifiant la largeur et les dimensions de la ligne ³³.

Les applications industrielles actuelles des OTCs sont les ITO, précurseur pour les écrans plats, et le FTO et le AZO pour les panneaux solaires photovoltaïques, ainsi que pour le revêtement en verre flotté¹⁴. L'ITO a une conductivité des plus élevées, quant au FTO, il présente de meilleures stabilités thermique et chimiques, ainsi qu'un coût de production des plus bas, et le AZO est l'un des moins toxiques et facile à graver ¹⁴.

D'autres industries sont aussi incluses telles que les électrodes transparentes dans les écrans plats, les diodes électroluminescentes, les panneaux tactiles, les éléments chauffants sur les fenêtres des aéronefs, pour le dégivrage et le désembuage, les revêtements anti-statiques sur les tableaux de bord, les contacts électriques dans les cristaux liquides, les affichages électrochromiques et électroluminescents ^{34 35 36 37}. L'emploi de MTCs dépend de l'utilité de leurs applications ¹⁴. Dans le cas des écrans tactiles, écrans à cristaux liquides (LCD), les transistors à effet de champ (TFT), et les diodes électroluminescentes organiques (OLED), ce sont des électrodes, tandis que ces derniers ont un rôle de capteurs, dans des applications, tels que dans les écrans tactiles résistifs et capacitifs, comprenant également les capteurs intelligents.¹⁴ De futures applications se concentrent sur les fenêtres intelligentes (à base de matériaux cristallins électrochromiques ou liquides), de transistors et diodes électroluminescentes transparent(e)s ¹⁴, la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse solaire de l'eau, l'électronique organique pour les applications dans les dispositifs OLEDs et le photovoltaïque organique, inorganique, ou hybride ¹⁴.

Le marché des MTCs est estimé à 1,2 milliard de dollars américains en 2025 ¹⁴. La demande de l'ITO représente une croissance annuelle de plus de 35 % par année, principalement en raison du marché des écrans tactiles, estimé à 1,75 milliard de dollars en 2013 ¹⁴, principalement employés dans les téléphones intelligents, les tablettes et les appareils automobiles.

Les principaux axes de recherche concernent de potentiels matériaux actifs et/ou passifs, de type n et p aux propriétés supérieures, les dispositifs à jonction p-n inorganiques transparentes, l'amélioration de la transmission lumineuse, l'accroissement de la surface conductive, la flexibilité du matériau, l'utilisation de matériaux bas carbone abondants ¹⁴, non-toxique, éco-responsable, et la diminution du coût de fabrication.

I.1.2 Propriétés opto-électroniques

Les OTCs sont des matériaux à large énergie de gap, jouissant d'une dualité optique et électrique, avec une transmittance optique supérieure à 80 %, dans le spectre du visible, et une réflectivité importante, dans le domaine de l'infrarouge. Les propriétés optiques des OTCs sont fortement liées à la structure électronique du matériau, mais aussi à la technique de synthèse, aux paramètres de dépôt, au degré d'impureté présents dans le matériau, et aux pertes aux niveaux des interfaces.

La transmittance est définie comme étant le ratio entre les intensités de la lumière incidente, et la lumière transmise au travers le matériau. La fenêtre optique est délimitée par l'intersection entre le spectre de la transmittance, et celui de la réflexion (λ_g qui est la longueur d'onde correspondante au gap de l'OTC et λ_p qui est longueur d'onde plasma), pour tout OTC typique, comme schématisé dans la figure I.1.

Dans la région proche ultra-violet (UV) ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions entre les bandes, où les photons incidents d'une énergie supérieure au gap du matériau, excitent les électrons de la bande de valence, vers la bande de conduction. Dans la région du proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), l'absorption et la réflexion, dues aux charges libres, s'accroît ; les porteurs libres oscillent comme des électrons libres dans les métaux, suivant la théorie classique de Drude ³⁸, où la fréquence plasma d'oscillation, qui est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique, est équivalent à l'équation {1} :

$$\omega_p = \frac{2\pi}{\lambda_p} \quad \{1\}$$

A noter également que l'intensité lumineuse diminue avec la distance parcourue au travers l'échantillon, et est corrélé avec les processus d'absorption, suivant l'équation {2} :

$$I = I_0 \exp^{-\alpha(\lambda).x} \quad \{2\}$$

Avec $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption, permet de remonter à des informations, tels que les effets du dopage, et les modifications de la structure de bande du matériau, en cas de dopage.

La topographie de surface et/ou d'interface, sont également des paramètres clés impactant la diffusion de la lumière, au travers les matériaux actifs et passifs constituant la cellule solaire, en plus de son piégeage. Dans le cas de cellules solaires a-Si :H et μ c-Si :H, par exemple, la diffusion de la lumière est généralement réalisée, pour un gain en efficacité, obtenue par nano-

texturation des électrodes OTCs avant, et/ou des réflecteurs arrières, avec une rugosité moyenne carrée de surface, σ_{rms} de 40 nm à 150 nm.

Les principes fondamentaux des OTCs peuvent être compris par la physique des semi-conducteurs. Ces paramètres sont fondamentalement liés à la structure électronique des oxydes. La conductivité électrique (σ) d'un film TCO est directement liée à sa concentration en porteurs de charge libres (n), et à sa mobilité (μ), par les relations {3} et {4} :

$$\sigma = ne\mu \quad \{3\}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \{4\}$$

où e est la charge élémentaire, τ est le temps de relaxation, et m^* est la masse effective de l'électron.

La masse effective m^* est une propriété intrinsèque des matériaux, un tenseur, dont les composants sont obtenus à partir de la structure de bande électronique, en analysant la variation d'énergie (ΔE), avec le vecteur d'onde (k). Ainsi, le maximum de la bande de valence maximale (MBV), ou le minimum de la bande de conduction (MBC) hautement dispersives, donne lieu à un faible m^* , et donc à une importante mobilité, μ .

Le temps de relaxation τ dans le OTC, dépend en grande partie des facteurs extrinsèques, tels que les dopants ionisés, les défauts, et les limites des cristallites, déterminés par les procédures de diffusion du film ³⁹.

La concentration n , est déterminée par la génération et la recombinaison des porteurs de charge mobiles, électrons en cas de type n , et trous en cas de type p , intrinsèque ou extrinsèque, respectivement par la présence d'impuretés, ou l'incorporation de dopants. Généralement, la densité de porteurs de charge est supérieure à 10^{20} cm^{-3} .

La mobilité μ , est directement proportionnelle au temps de relaxation, et est inversement proportionnelle à la masse effective du porteur de charge m^* , via l'équation {4}. μ est également intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion, faisant de cette dernière un élément clé dans le transport électrique ⁴⁰.

D'autres processus de diffusion peuvent se produire, à savoir, les défauts d'une dimension (ponctuels), de deux dimensions (dislocations, défauts aux limites des grains) ¹⁴.

Semi-conducteur	Eg (eV)	μ_n -réseau (cm ² /V ⁻¹ s ⁻¹)	m^*/m_c	Références
ZnO	3,43	200	0,32	[41]
ZnS	3,8	140	0,27	[41]
ZnSe	2,78	530	0,17	[41]
ZnTe	2,35	340	0,12	[41]
CdO	2,3	320	0,15/0,11	[42, 43]
CdS	2,52	350	0,2	[41]
CdSe	1,77	650	0,13	[41]
CdTe	1,54	1,05	0,096	[41]
In ₂ O ₃	3,75	210*	0,35	[44]
SnO ₂	3,6	255	$\perp$ c : 0,3 c : 0,23	[45]

* Extrapolé à partir de la concentration de porteurs de charge la plus élevée.

Tableau I-1: Energie du gap (Eg), mobilités du réseau à température ambiante, et masses effectives des semi-conducteurs des groupes II-VI et d'autres OTCs, dans le cas de monocristaux.

Le tableau I-1 donne une idée comparative des études expérimentales des OTCs de type n, incluant l'oxyde de zinc ⁴⁶. Il y est montré que la mobilité du réseau, atteint des valeurs de 200 cm²/ Vs, par rapport au SnO₂, qui est de 255 cm²/ V s.

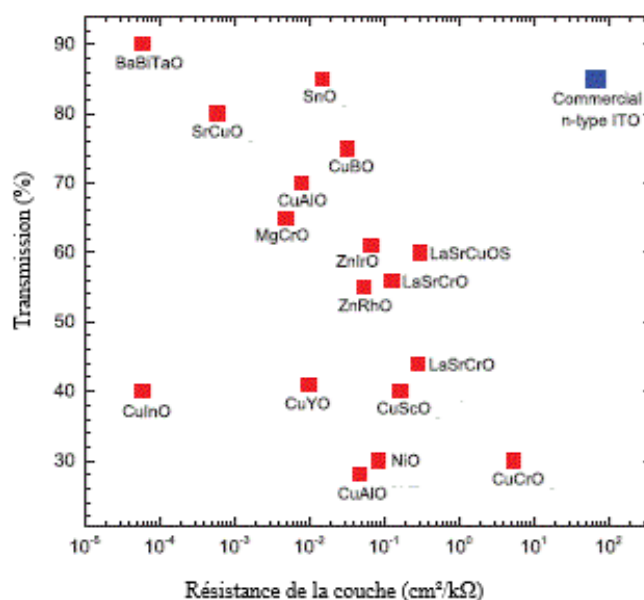


Figure I-1: Graphisme résumant la transmission optique et la résistance de la couche, des OTCs de type p, représentatifs dans la littérature (carrés rouges) et de l'ITO commercial de type n.

La corrélation entre la transmittance optique et la résistivité électrique de divers OTCs de type p, est représentée dans la figure I-1 ⁴⁷. Y est constaté que seuls quatre matériaux atteignent une valeur de transparence excédant les 70 %, avec une résistivité optimale de 10^{-4} cm²/kΩ, pour le BaBiTaO, suivi de près du SrCuO.

I.2 Les pérovskites

I.2.1 Historique, contexte et enjeux

En 1840, la première pérovskite à base d'oxyde, CaTiO₃, a été découverte par Rose dans les montagnes de l'Oural, en Russie, et a été nommée d'après le minéralogiste Lev Perovski . Depuis, de nombreuses percées ont vu le jour, parmi eux, le premier rapport des propriétés optiques des pérovskites à base d'halogénures, en 1958, incluant les CsPbX₃ (X=Cl, Br, et I)⁴⁸, et la première structure hybride organique-inorganique métal-halogénure ⁴⁹. En 1978, Weber et al. ont introduit les pérovskites d'halogénures métallo-organiques et inorganiques hybrides, en substituant les cations organiques, dans les sites A⁺ ⁴⁹. Chondroudis et al. ont complété, en 1999, les propriétés semi-conductrices de ces derniers ⁵⁰, constituant ainsi l'édifice des potentiels applications opto-électroniques. En ait résulté la première application, quelques années plus tard, en rapport avec les dispositifs TFTs, et les LEDs ⁵¹. En 2009, Tsutomu Miyasaka et Akihiro Kojima, ont présenté le premier dispositif de cellules solaires hybrides, basé sur du MAPbI₃ et MAPbBr₃, en couche absorbante ⁵². L'application des pérovskites aux halogénures métalliques, dans les cellules solaires a eu depuis un essor considérable, dans le domaine de la recherche scientifique. En 2012, Henry Snaith, de l'université d'Oxford et Michael Graätzel, de l'école polytechnique de Lausanne, ont réalisé un rendement dans les cellules pérovskites hybrides supérieur à 10 %, comme reporté dans la figure I-2 ⁵³. L'Institut de Recherche Coréenne en Chimie Technologique (KRICT), établit une progression considérable du rendement, en seulement quatre années, dépassant les 21%.

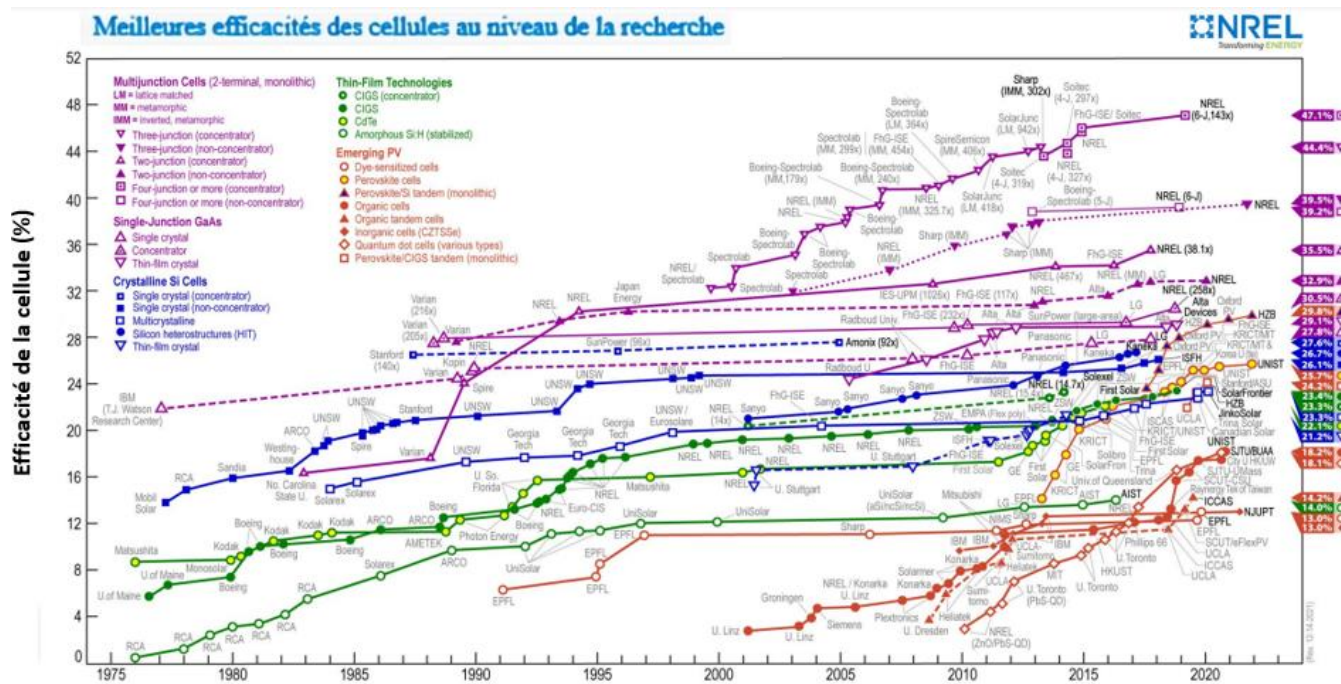


Figure I-2: Les efficacités optimisées des cellules solaires obtenues dans la recherche scientifique, reporté par le laboratoire national des énergies renouvelables (NREL).

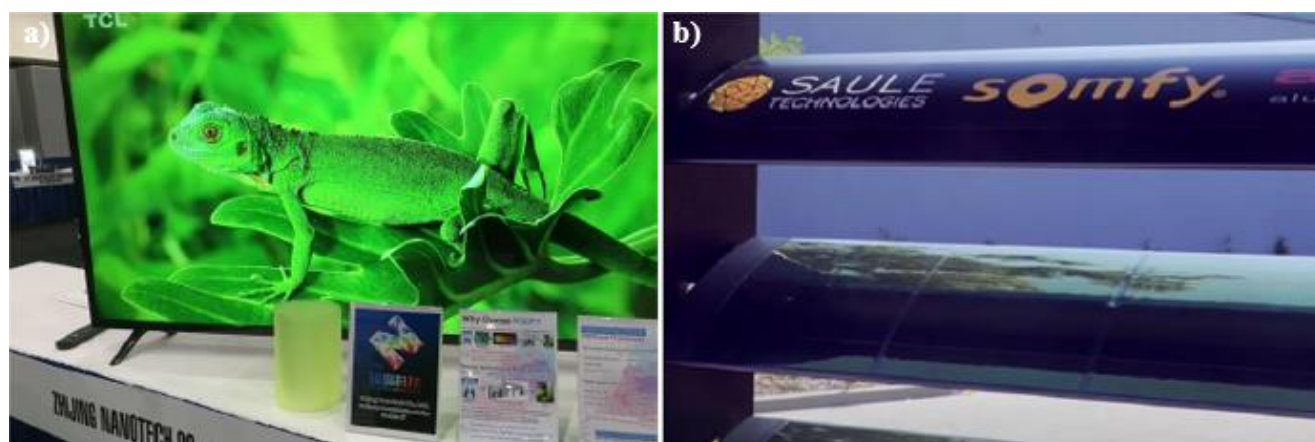


Figure I-3: (a) Première télévision pérovskite à base de points quantiques. (b) Première pérovskite photovoltaïque à compteur solaire.

Les pérovskites offrent également la possibilité d'être synthétisées, sur des substrats flexibles, et ont été récemment employées, dans la nouvelle technologie LEDs, à base de pérovskite hybrides.

Des panneaux de cellules solaires pérovskites imprimés à jet d'encre, entièrement automatisés, ont été mis sur le marché, par Saule Technologie ⁵⁴, et la première télévision pérovskite à points quantiques, a été développée par Zhijing, avec un stock restreint à 500 unités ⁵⁵, offrant un

meilleur contraste, et une gamme de couleurs optimisées, par rapport aux téléviseurs standards, comme illustré dans la figure I-3.

I.2.2 Propriétés opto-électroniques du groupe d'halogénures

La figure I-4, englobe les matériaux les plus communs, autant que couche de transport des électrons, et des trous ⁵⁶.

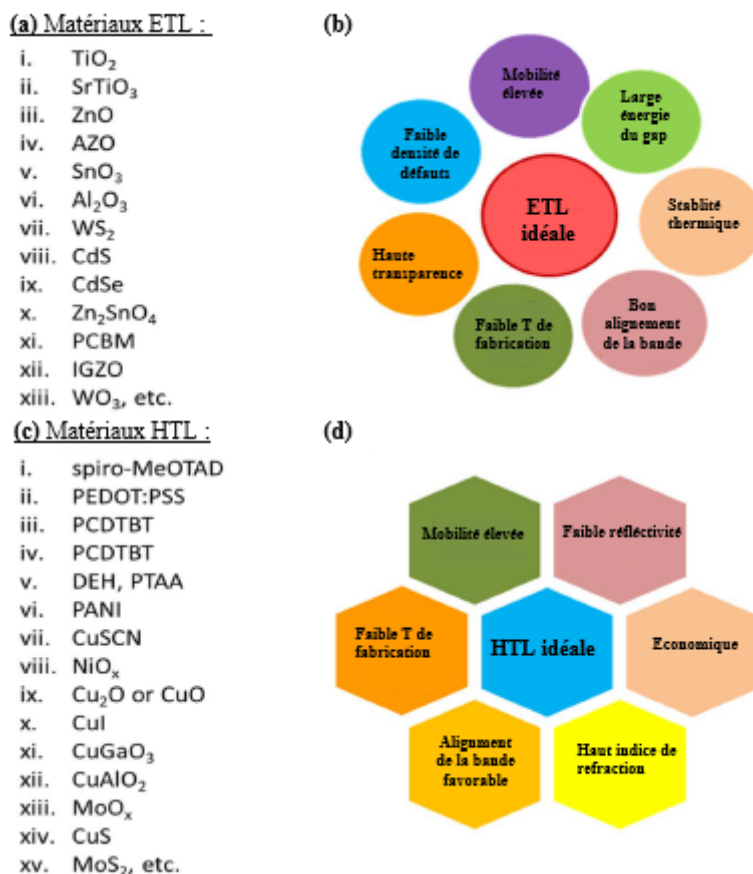


Figure I-4: Matériaux ETLs et HTLs utilisés pour les pérovskites (a) Différents matériaux ETL, pour les pérovskites. (b) Propriétés d'une couche ETL idéale. (c) Différents HTL, employés dans les pérovskites. (d) Propriétés d'une couche HTL idéale.

Dans une structure photovoltaïque à pérovskite, certaines normes se doivent d'être respectées, en plus d'un adéquat alignement entre les bandes d'énergie de la structure à jonction, à savoir, aux interfaces et également aux surfaces. Pour les matériaux constitutifs de la couche de transport d'électrons, une mobilité supérieure est également exigée, une faible densité de défauts, une excellente stabilité thermique, une large bande interdite, et une bonne transparence optique ⁵⁷. Cependant pour la couche de transport de trous, est recommandé de tenir compte d'une excellente stabilité thermique, faible affinité électronique, forte mobilité électrique, faible

réflectivité, ainsi qu'un indice de réfraction importante, avec une tolérance élevée aux défauts ⁵⁶.

L'étude relatée par Chen et al. concerne la modification de l'interface des chlorures d'alcali, avec la couche de NiO_x . Ceci a résulté en des films de cellules à pérovskites de qualités supérieures, accompagné de la diminution de la densité des défauts aux interfaces, et à la surface, et donc, de la recombinaison interfaciale, la migration des ions, ainsi que l'augmentation de la stabilité et de l'efficacité de la cellule ⁵⁸. Min et al. ont obtenu un PCE de 25,8 %, par la méthode de modification structurelle, en utilisant du SnO_2 ⁵⁹. Leurs résultats affichent 90% d'efficacité initiale des matériaux, sous exposition continue à de la lumière en 500 heures, ainsi qu'une stabilité et efficacité améliorées.

La stabilité intrinsèque des pérovskites aux halogénures métalliques pose problème, en raison de la nature ionique des liaisons métal-halogénure ⁶⁰, et la faible énergie de formation de la phase pérovskite, amenant à la décomposition thermique des sels d'halogénures métalliques, et des espèces organiques volatiles, ainsi qu'à une dégradation photo-induite. Néanmoins, une profonde compréhension des propriétés optiques des excitons avec les diverses ingénieries en découlant, constituent des voies stratégiques à suivre, pour l'obtention d'une stabilité optimale et une meilleure efficacité de puissance (PCE).

Effectivement deux types d'excitons existent : Wannier Mott sont majoritaires dans les matériaux inorganiques, induisant une forte interaction due à la nature délocalisée des excitons, ce qui résulte en une importante non-linéarité optique ⁶¹. Quant aux excitons Frenkel, ils sont fortement localisés et étroitement liés à certains sites atomiques, et sont majoritaires dans les matériaux organiques ⁶². L'importante énergie de liaisons des excitons, en surplus aux divers puits quantiques, rend les pérovskites aux halogénures attrayants, pour plusieurs applications opto-électroniques, tels que les cellules solaires, les LEDs, les photodétecteurs...etc. Les plus grandes évolutions qui ont marqué l'histoire des pérovskites, ont été réalisés, à partir des organo-halogénures, à base de cations organiques CH_3NH_3 (c'est-à-dire : méthyl-ammonium (MA)) et/ou $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{NH}_2$ (Formamidium (FA)), de métaux « B » de plomb, et d'halogène « X », en indium. Ensuite pour remédier au manque de produits organiques, à la toxicité de quelques précurseurs, et notamment pour améliorer le rendement actuel, la recherche s'est focalisée sur d'autres matériaux, à savoir, la substitution par des éléments inorganiques et/ou des pérovskites hybrides, ainsi que par la modification des métallo-halogénures, par d'autres éléments du groupe VI, pour les métaux, et du groupe VIII, pour les halogénures (exemple : Cl, Br, F).

D'autres matériaux ont été utilisés, dans le même objectif d'optimisation de performances de cellules solaires.

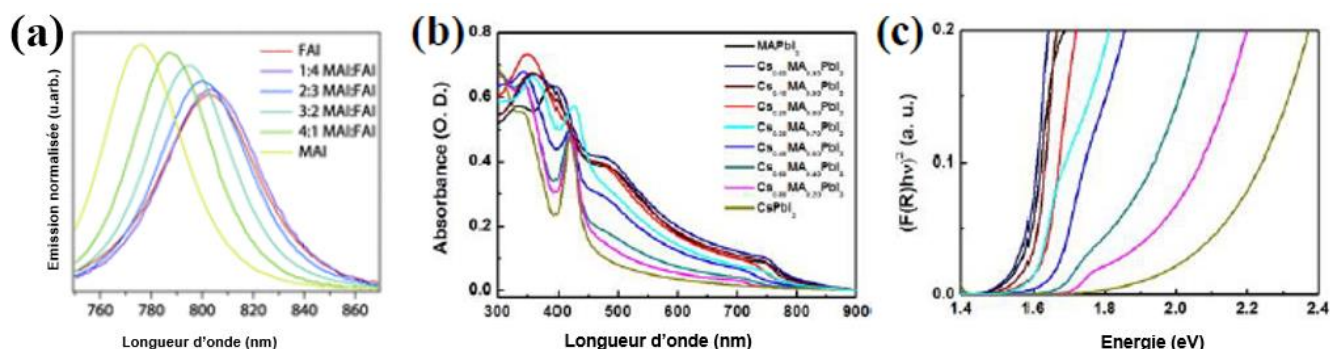


Figure I-5: (a) Émission de la pérovskite $\text{MaxFa}_{1-x}\text{PbI}_3$, avec différents rapports des cations mixtes MA:FA. (b) Absorption UV-Vis du $\text{Cs}_x\text{Ma}_{1-x}\text{PbI}_3$. (c) Spectres Kubelka-Munk des films de pérovskites $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ avec différents rapports du Cs.

Notamment, l'étude réalisée par Pellet, Grätzel et al.⁶³, concernant la substitution partielle du MA^+ , par une quantité de FA^+ (Figure I-5.a), et par un cation à plus faible rayon ionique, le Cs^+ (figure I.5.a)⁶⁴, conduisant respectivement à une réduction et une augmentation de l'Eg. La taille atomique du matériau de substitution anionique, influe fortement sur la constante du réseau et, par conséquent, sur l'Eg du matériau. Une plus grande taille de l'ion halogénure augmente la constante du réseau, entraînant une réduction de l'attraction vers l'atome du métal (B-site), l'électronégativité est ainsi réduite, ce qui résulte, selon les théoriciens Tao et al., en la diminution de l'Eg de la pérovskite⁶⁵.

Le passage du chlorure au bromure, et aux ions iodés (groupe VII), a été étudié par Mosconi et al., par l'unification des théories de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de l'énergie propre (GW), confirmant les hypothèses des précédents théoriciens cités ci-dessus, quant à la réduction de l'Eg, et l'augmentation de l'absorption, à des longueurs d'ondes plus élevées⁶⁶.

Pour ce qui est des études expérimentales, Chun Kiu et al. ont synthétisé des nanocristaux de pérovskites CsPbBr_3 , par la technique de re-précipitation assistée par ligand (LARP), comme illustré dans les figures I-6.a et I-6.c⁶⁷. Leur étude démontre que l'échange anionique, avec du chlore et/ou de l'iode, modifie fortement les propriétés optiques de la pérovskite, dans le spectre du visible, du $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$, et du $\text{Br}^- \leftrightarrow \text{I}^-$.

En effet, le pic de photoluminescence du CsPbBr_3 , initialement centré à 516 nm, avec un FWHM de 21 nm, subit un déplacement vers le bleu à 414 nm, avec une diminution du FWHM

à 12 nm, dans le cas d'une composition riche en chlorure. À l'inverse d'une composition concentrée en iodure, qui a une émission des nanocristaux de pérovskites à 684 nm, avec un FWHM de 35 nm.

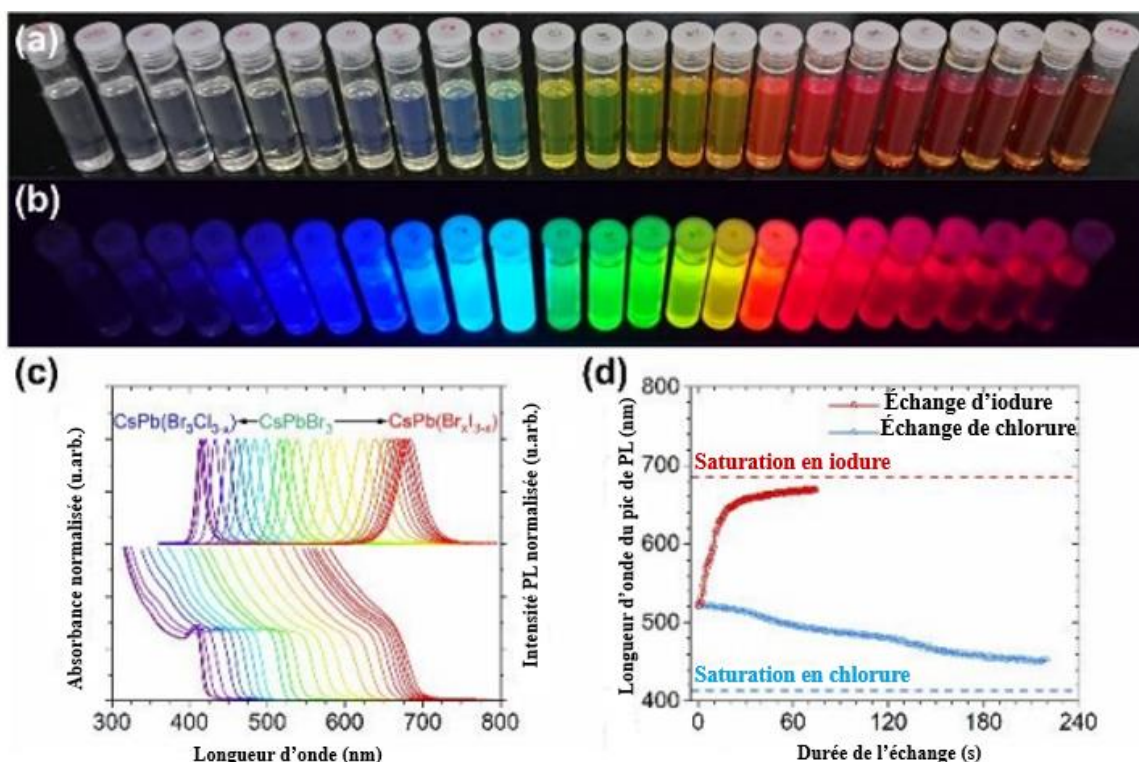


Figure I-6: (a) et (b) Photographie de la solution CsPbBr₃ respectivement purifiée et concentrée à 15 mg/mL. (c) Absorbance normalisée et les spectres PL du CsPbBr_xI_{1-x} à différents ratios d'halogénures. (d) Longueur d'onde du pic de photoluminescence en fonction de la durée de l'échange d'iodure et de chlorure pour le CsPbBr_xI_{1-x} à différents ratios d'halogénures.

La figure I-6.d récence l'échange du Cl⁻, ayant une cinétique minimisée par rapport à l'iodure. Cela concorde avec les rapports précédents des scientifiques, qui suggèrent différents mécanismes d'échange, entre les halogénures I⁻, étant distribué majoritairement en surface, et le Cl⁻ étant contrôlé par la diffusion⁶⁸. Noh et ses co-auteurs ont réalisé leurs travaux sur la modification de la bande interdite du matériau MAPbI_{3-x}Br_x, en changeant la teneur en iodure, et en bromure, dans le mélange d'halogénures, obtenant respectivement des valeurs de 1,55 eV à 2,28 eV⁶⁹. À faible incorporation de Br⁻ (20 %), le PCE de la structure FTO/TiO₂/TiO₂-MAPb(I_{1-x}Br_x)₃/PTAA/Au, est meilleure. Ceci est due à l'amélioration respective du V_{CO} et du FF, à la progression de la bande interdite (figure I-7.a et figure I-7.b), et à une meilleure stabilité face à l'humidité, comme illustré dans la figure I-7c.⁶⁹.

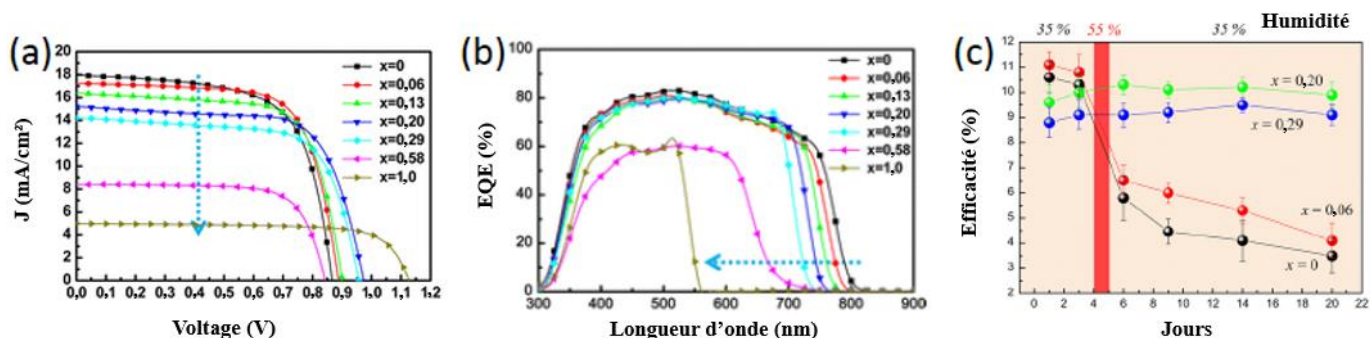


Figure I-7: (a) Caractéristique du courant et du voltage de la pérovskite MAPb(I_{1-x}Br_x)₃. (b) Efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde du MAPb(I_{1-x}Br_x)₃. (c) Efficacité de la cellule pérovskite MAPb(I_{1-x}Br_x)₃, en fonction de la stabilité journalière et de l'humidité.

D'autres axes de perfectionnement du rendement de la cellule à base de pérovskite se focalisent sur la métastabilité, la photo-stabilité, les propriétés physico-chimiques et thermiques, la géomorphologie modifiée ⁷⁰, incluant la rugosité de surface et de l'interface, l'incorporation de faible dose en produits corrosifs ou hygroscopiques ⁵⁶, et l'encapsulation de la cellule ⁷¹.

I.3 Oxyde de zinc (ZnO)

I.3.1 Structure cristallographique

Le ZnO cristallise en trois structures différentes. La structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement, dans les conditions ambiantes, la structure cubique blende peut être stabilisée par la croissance épitaxiale du ZnO, sur des substrats cubiques appropriés, comme le MgO et le Pt/SiO₂/Si ⁷², et enfin la structure rock-salt se forme sous des pressions très élevées, vers les 10 Gpa ⁷³.

Le ZnO wurtzite appartient au groupe spatial C_{6v}^4 , en notation Schoenflies, et P6₃mc, en notation Hermann-Mauguin ⁷⁴. La figure I-8 montre la structure cristalline, et la cellule unitaire du ZnO wurtzite.

Chaque ion Zn est entouré d'un tétraèdre d'ions O, et vice-versa. Cette coordination tétraédrique donne lieu à une symétrie polaire, le long de l'axe hexagonal. Les cations et anions des orbitales -s et -p, forment des hybridations sp³, se chevauchent en formant ainsi des combinaisons de liaisons, et d'anti-liaisons ⁷⁵. Les états électroniques à la MBV, sont principalement dérivés des états anioniques des orbitaux -p, ce qui les rend triplement dégénérés. Cependant, la dégénérescence peut être levée, soit par la séparation spin-orbitale,

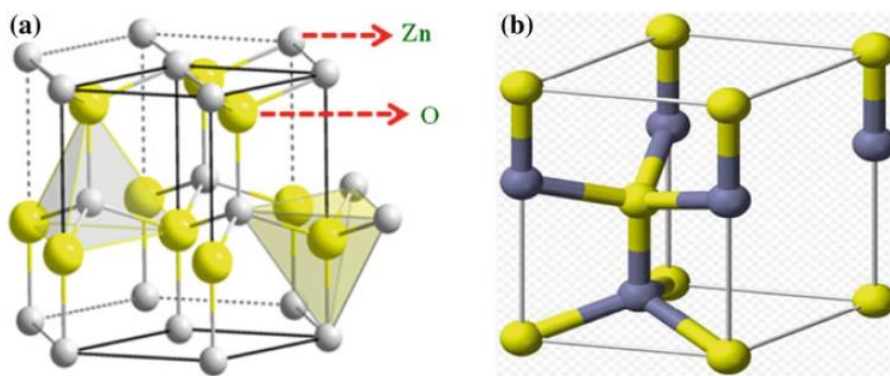


Figure I-8: (a) ZnO wurtzite, montrant la coordination tétraédrique des atomes Zn et O.
(b) Cellule unitaire de structure wurtzite.

soit par les champs de cristaux non-centrosymétriques ⁷⁶. Le ZnO présente des plans polaires basaux, à terminaison d'oxygène et à terminaison de zinc, respectivement $[000\bar{1}]$ et $[0001]$. Les faces Zn sont exposées aux angles du tétraèdre (0001) , ainsi que les deux types de faces à indice bas. Ces derniers constituent des faces non polaires $(\bar{1}000)$, et de symétries en C_{6V} . Les autres faces non-polaires importantes, de la structure wurtzite ZnO sont $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ ⁷⁷.

La figure I-9 donne certains des plans et orientations important(e)s, de la structure wurtzite ⁷⁸.

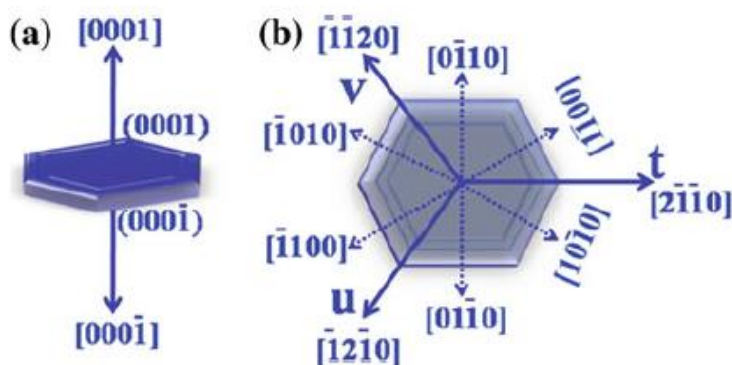


Figure I-9: (a) et (b) Divers plans polaires et non-polaires de la structure wurtzite hexagonal du ZnO.

Les six facettes du ZnO hexagonal sont généralement délimitées par la famille de plans $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, et le taux de croissance de différentes familles des plans suivent la séquence $(0001) > (10\bar{1}1) > (10\bar{1}0) > (000\bar{1})$ ⁷⁹.

La polarité est responsable d'un certain nombre de propriétés du matériau ZnO. De ce fait, il est recommandé de contrôler son uniformité, pour aboutir à de meilleurs propriétés électriques, optiques, magnétiques et piézo-électriques. Cette polarisation spontanée est aussi un facteur clé dans la croissance des cristaux, en plus de la génération de défauts ⁸⁰. Pour ce qui est de ce

dernier phénomène, l'énergie nécessaire à sa création, dépend également de la différence de charge, entre le défaut et le réseau occupé par celui-ci, par exemple, dans le ZnO, un poste vacant ou interstitiel peut porter une charge de ± 2 , alors qu'un antisite peut avoir une charge de ± 4 . Cela rend les postes vacants et les interstitiels, dans les composés polaires, et les défauts antisites, moins fréquents ⁸¹. L'intégration de correcteurs d'aberration sphériques, dans les microscopes électroniques en transmission, permet de nos jours une détermination directe de la polarité.

Les différentes morphologies du ZnO, sont fortement attribués aux différentes activités chimiques des facettes polaires et non-polaires, qui dépendent intrinsèquement de la polarité, et donc de la structure électronique de surface ⁸², de la diffusion de surface ⁸³, de la stabilité chimique de la surface ⁸⁴, des propriétés interfaciales ⁸⁵ et l'incorporation d'impuretés ⁸⁶.

À ce jour, la structure de bande la plus précise du ZnO a été calculé par la méthode G_0W_0 , et confirmé par spectroscopie photo-électronique à résolution angulaire (ARPES), que ce soit pour l'énergie de bande, ou la courbure de bande ⁸⁷. Quant aux approches théoriques des structures de bandes du ZnO, incluant également les nanostructures, une grande divergence existe entre les méthodes de références, tels que la DFT, englobant les corrections par approximation de densité locale (ADL) ou par approximations de gradient généralisées (GGA). En effet, ces derniers n'incluent pas les interactions entre la bande interdite, et les bandes orbitales p, résultant à une sous-estimation de l'énergie du gap, à des valeurs approchant 1,0 eV ⁸⁸. Pour remédier à ceci, de nouvelles corrections de bandes d'énergie ont vu le jour, tels que les potentiels de Hubbard, la correction d'auto-interaction (SIC), la méthode fonctionnelle hybride (HSE) ⁸⁹.

Ivanov et Pollmann ont effectué une étude approfondie, sur la structure électronique des surfaces du ZnO wurtzite en vrac ⁹⁰, en surplus des calculs de la structure des bandes, par ADL, combinée à l'interaction auto-atomique corrigée par pseudo-potentiels (SIC-PP), permettant de combler avec précision, les données relatives aux électrons Zn 3d ⁹¹. La recherche théorique des surfaces du ZnO hexagonal, a été réalisée par la méthode empirique à liaisons fortes (ETBM), afin de déterminer les hamiltoniens, pour les états en vrac, conjointement avec la méthode de diffusion théorique, pour la nature des états surfaciques.

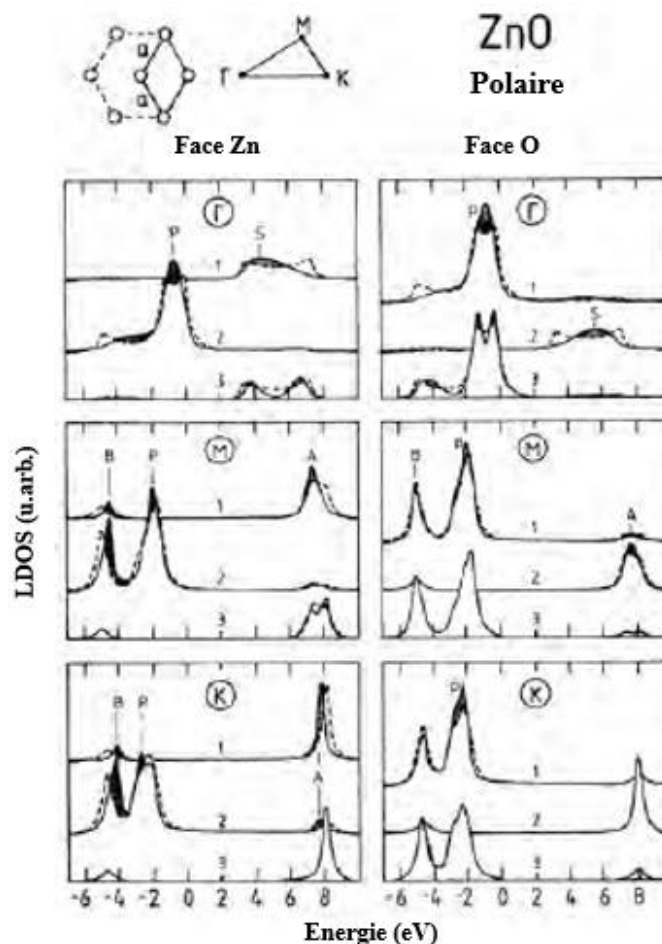


Figure I-10: LDOS résolus par vecteur d'onde, sur les trois premières couches des surfaces (0001)-Zn (panneau de gauche) et (000 $\bar{1}$)-O (panneau de droite).

La figure I-10 montre le vecteur d'onde résolu par la densité localisée des états (LDOS), pour les trois premières zones de Brillouin à la surface Γ , M et K, et ce, pour les trois couches des surfaces à terminaison Zn, affiché à gauche, et à terminaison d'O, affiché à droite ⁹¹. Le LDOS en vrac, est illustré par les lignes en pointillées. Les changements positifs induits par la surface, au LDOS, sont affichés en hachurés.

Les données relatées dans la figure I-10, sont en bonne concordance avec les résultats expérimentaux, obtenus à partir de la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS), et de la spectroscopie photo-électronique ultraviolette (UPS).

I.2.2 Propriétés opto-électroniques

Les propriétés opto-électroniques du ZnO sont fortement influencées par la structure des bandes d'énergie, corrélé à la structure électronique du matériau, tels que les constantes optiques (constante diélectrique statique ϵ_s , et à la haute fréquence ϵ_∞). Ces propriétés opto-électroniques

sont également déterminés, par la dynamique des réseaux. Ceci inclut les vibrations du réseau, due aux phénomènes de diffusion élastique et inélastique, tels que l'énergie de liaison excitonique, et le rayon de Bohr, facilement observable par des caractérisations, tels que la photoconductivité, la luminescence, la photo-émission, et par spectrophotomètre infrarouge. Autre paramètre important est la polarité du ZnO, qui découle principalement de la croissance cinétique temporelle des cristaux, et de la différence d'énergie surfacique, des plans polaires basaux.

Pour ce qui est des propriétés électriques, la considérable diffusion phononique, due aux phonons optiques acoustiques et polaires, en surplus à la large bande interdite directe du ZnO, fait que sa mobilité maximale, à température ambiante, est aux environs de $200 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ - $225 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. En cas de dopage, la diffusion des impuretés ionisées permet de diminuer la résistivité électrique du AZO, par exemple, à $8,59 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ et $6,2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, respectivement synthétisés, par les techniques de dépôt chimique métallo-organique en phase vapeur (MOCVD), et par laser pulsé (PLD) ⁹².

Le tableau I-2 résume une étude théorique comparative avec le silicium, incluant la mobilité du réseau à faible concentration (μ_{max}), la mobilité des impuretés ionisées à des concentrations élevées (μ_{min_1}), et la mobilité des amas à des concentrations faibles (μ_{min_2}) ⁹³.

La figure I-11.a illustre l'effet de la mobilité électrique, avec une concentration des porteurs de charge de type n. La ligne marquée représente la courbe de Masetti pour le ZnO. Les lignes pointillées marquent l'incertitude de mesure $\pm 10\%$ de la courbe de Masetti. La ligne en pointillées espacée montre les valeurs théorique de la mobilité de diffusion limitée aux impuretés ionisées (IIS) ⁹⁴.

La figure I-11.b rassemble les processus de diffusions, ayant lieu dans le film ZnO, incluant la diffusion phononique acoustique, la diffusion phononique polaire optique, la diffusion des impuretés ionisées, la diffusion des dislocations, et la diffusion aux limites des grains, nommé respectivement dans la figure par APS, POS, IIS, DS et GBS ⁹⁵.

Paramètre d'ajustement	Si(P)	Si(B)	ZnO
Mobilité du réseau $\mu_{\max}$ (cm^2/Vs)	1414	470,5	200
Mobilité des impuretés ionisées $\mu_{\min_1}$ (cm^2/Vs)	68,5	44,9	50
Mobilité des amas $\mu_{\min_2}$ (cm^2/Vs)	12,4	15,9	10
$n_{\text{ref1}} (\text{cm}^{-3})$	$9,2 \cdot 10^{16}$	$2,23 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{18}$
α_1	0,711	0,719	1
$n_{\text{ref2}} (\text{cm}^{-3})$	$3,41 \cdot 10^{20}$	$6,1 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{20}$
α_2	1,98	2,0	2

Tableau I-2: Paramètres d'ajustement pour l'oxyde de zinc, par rapport à celui du silicium dopé au phosphore et au bore.

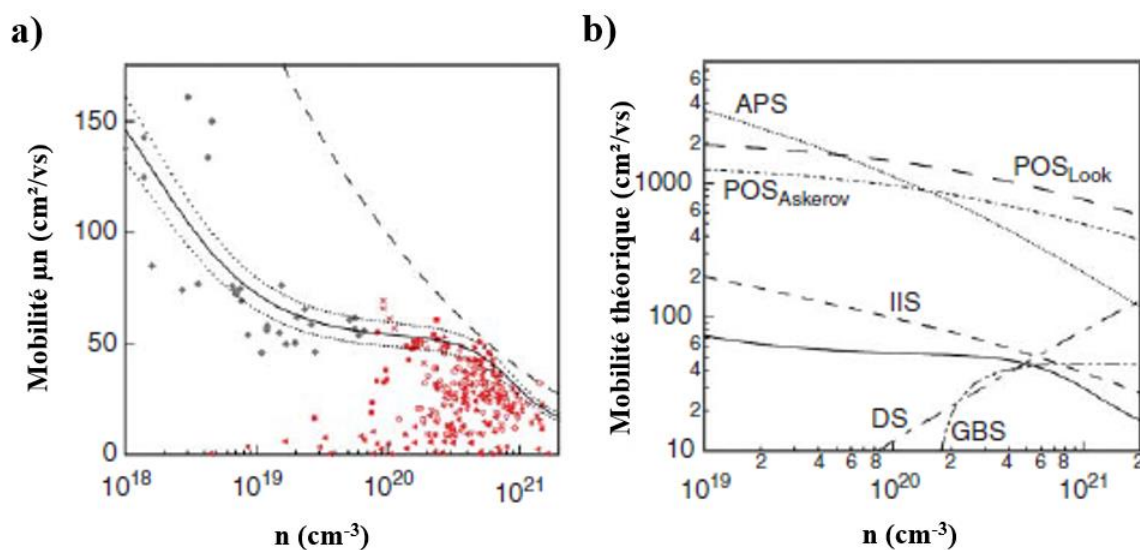


Figure I-11: (a) Mobilité de Hall des échantillons du ZnO, en fonction de la concentration des électrons libres n . Les données expérimentales pour les films monocristallins sont représentées en gris et en rouge pour le ZnO polycristallins. (b) Mobilités théoriques pour différents processus diffusion affichées sur une échelle logarithmique. La ligne complète montre la courbe de Masetti.

Il convient de noter qu'à des concentrations des porteurs de charge, au delà de 10^{17} cm^{-3} , la diffusion phonique détermine la mobilité maximale, qui avoisine les $210 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A des valeurs supérieures à 10^{18} cm^{-3} , le processus de diffusion est régi par les impuretés ionisées, comme dans le cas de monocristaux, abaissant ainsi la mobilité électrique. A ceci s'ajoute

d'autres facteurs pouvant intervenir dans la réduction de la barrière de potentiel, tels que dans les limites du grain, et les dislocations.

Les propriétés optiques et électriques, sont résumées dans le tableau I-3.

	Paramètres	Valeurs	Références
Electrique [96]	Energie du gap E_g à 300K (eV)	3,4	[⁹⁶]
	Coefficient de pression dE_g/dp (meV/GPa)	25,6 21,1	[⁹⁷]
	Masse effective de l'électron m^*/m_e (masse du polaron)	0,318 0,28 0,24	[⁹⁸]
	Densité des états effective de la bande de conduction à 300 K, N_c (cm ⁻³)	2,9-4,5 10 ¹⁸	[⁹⁶]
	Constante diélectrique à haute fréquence ϵ_∞	8,34	[⁹⁹]
	Constante diélectrique statique ϵ_s	3,74	[⁹⁹]
	Energie du phonon optique longitudinal $\hbar\omega$ (meV)	73,1	[¹⁰⁰]
	Paramètre de non-parabolicité β (eV ⁻¹)	0,29 0,66 1,04	[¹⁰¹]
	Mobilité limitée en réseau μ_{lat} , cm ² /Vs	210	[⁹⁵]
Optique	Energie du gap direct E_g (eV)	3,366	[¹⁰²]
	Constante diélectrique à haute fréquence ϵ_∞	3,70 ($\parallel c$) 3,78 ($\perp c$)	[⁹⁹]
	Constante diélectrique statique ϵ_s	7,78 ($\parallel c$) 8,81 ($\perp c$)	[⁹⁹]
	Energie de liaison des excitons (meV)	60	[¹⁰²]

Tableau I-3: Paramètres optiques et électriques du ZnO.

I.4 Bromure de plomb césium (CsPbBr₃)

I.4.1 Structure cristallographique

La pérovskite décrite à l'origine, l'oxyde minéral CaTiO₃, et s'est étendue au cours des années à une famille, plus large et diversifiée, en termes de compositions physico-chimiques, et de propriétés opto-électroniques. A ce jour, plus de 2000 compositions sont connues, comme décrit dans la figure I-12 ¹⁰³. Leur structure permet de combler les isolants, les semi-conducteurs, et le métal.

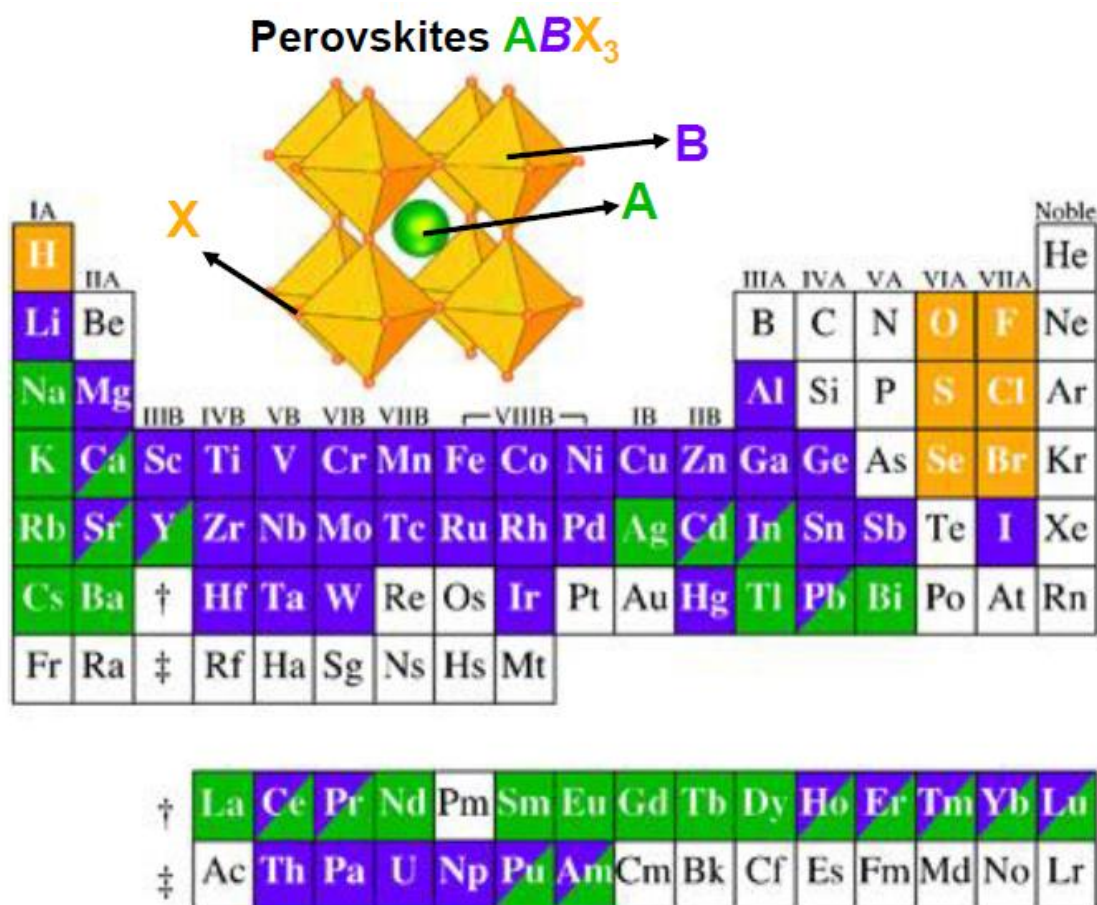


Figure I-12 : Famille des pérovskites (en vert : les cations organique ou inorganique monovalents, en bleu les cations du site B et en orange les anions du site X.).

La formule chimique des pérovskites comprend la stœchiométrie « ABX₃ », où A se réfère généralement aux cations organiques et/ou inorganiques monovalents, B aux cations métalliques divalents, tels que le plomb, le manganèse, le bismuth, l'étain, l'antimoine ou les lanthanides, et X aux anions d'halogénures de charge « -1 ». La structure cristalline des pérovskites à base d'halogénures idéale est cubique, en raison de son haut degré de liaison ionique, et est représentée dans la figure I-13.

Cette dernière est décrite par un réseau 3D, dans lequel le Pb^{2+} coordonnés avec le Br forment un octaèdre régulier PbBr_6 , où le site du plomb est situé au centre, autrement dit, le cation du site Pb, est coordonné avec six anions d'halogénures environnants, formant une géométrie octaédrique autour du premier. Le site A est à l'intérieur de la cavité octaédrique, c'est-à-dire à l'intérieur des octaèdres d'halogénures métalliques, avec un partage de coin, formant ainsi un polyèdre AX_{12}^{104} , en d'autres termes, les cations A occupent les douze sites coordonnés, situé au milieu du cube, constitué de huit octaèdres¹⁰⁵.

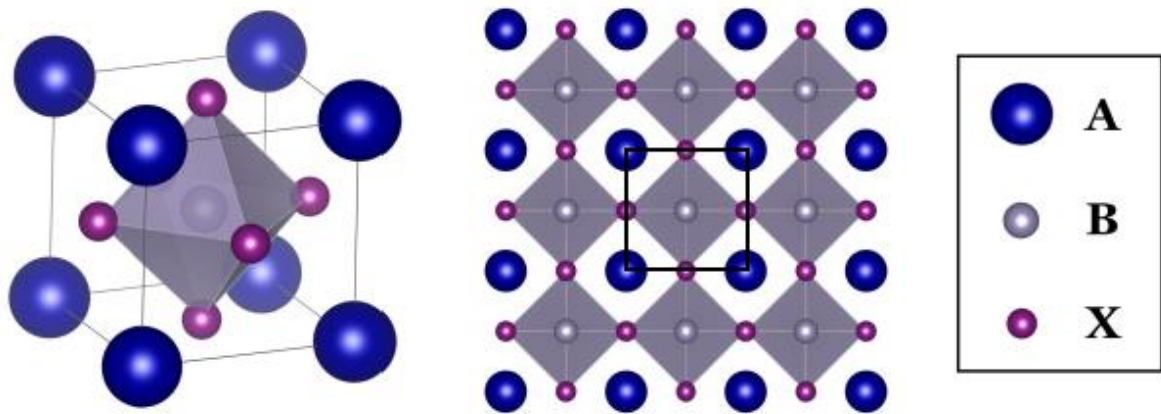


Figure I-13: Cellule unitaire de la structure pérovskite a une cellule unitaire (image de gauche), avec un cation B (en gris) octaédriquement coordonné, aux anions X (en violet) avec des cations A (en bleu) qui remplissent les vides entre les octaèdres.

Il est à savoir que la nature et la taille du composant occupant le site A, influe significativement sur l'orientation et la dimensionnalité de l'octaèdre ¹⁰⁶, amenant à un élargissement ou un rétrécissement du réseau ¹⁰⁷. Ceci a également un impact sur les propriétés opto-électroniques et thermiques de la pérovskite. Dans le cas d'incorporation d'un grand rayon ionique A, le réseau est élargi, par conséquent la bande interdite est réduite, et l'absorption est optimale, à des longueurs d'ondes plus longues. comme c'est le cas, par exemple, quand il y a substitution du MA^+ (217 pm), par FA^+ (253 pm) ¹⁰⁸. A l'inverse, l'utilisation du cation Cs^+ (157 pm), plus petit de taille, produit une augmentation de E_g , et donc l'absorption est plus étroite (figure I-5) ¹⁰⁹.

L'anion halogénure est également un facteur influant sur les paramètres de la maille ¹⁰⁶. Une plus grande taille des ions halogénures augmente la constante du réseau, ce qui entraîne une réduction de l'attraction vers l'atome métallique (site B), l'électronégativité y est donc réduite, et par conséquence, l'énergie du gap aussi ¹⁰⁷.

Ceci a également été prouvé par photoluminescence et par l'absorbance dans la section I.2.2 du chapitre I. Le cation métallique quant à lui, a un impact direct sur la structure électronique, en raison de l'hybridation des orbitales p, dans la bande de conduction.

Afin de prédire la stabilité d'une structure de pérovskite, deux facteurs ont été définis, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) et de l'octaèdre (μ), suivant les formules {6} et {7}¹⁰⁶:

$$t = \frac{r_{A^+} + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad \{5\}$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad \{6\}$$

où r_A , r_B et r_X sont respectivement le rayon ionique des éléments A, B et X .

Le paramètre t est géométrique et permet de prévoir l'exigence de la taille, et de prédire empiriquement quel cation de site A^+ , occupent les sites interstitiels cubo-octaédriques, de l'octaèdre BX_6 , et le second paramètre μ établit la stabilité des octaèdres BX_6 . Concrètement, pour former une structure de pérovskite 3D, les facteurs de tolérance et octaédrique, doivent être compris dans la plage de $0,8 \leq t \leq 1,0$ et $0,4 \leq \mu \leq 0,9$ ¹⁰⁶.

A partir de la figure I-14, est constaté que les rayons des halogénures varient du Cl^- , au Br^- et à I^- , tandis que les rayons des cations A^+ , vont du Cs^+ , au MA^+ , et au FA^+ ¹¹⁰. Ici, les valeurs des rayons des halogénures, sont ceux cités par Shannon et al.¹¹¹, le rayon ionique du plomb a été diminué à 1,0 Å, selon Travis et al., en raison de son caractère ionique réduit¹¹².

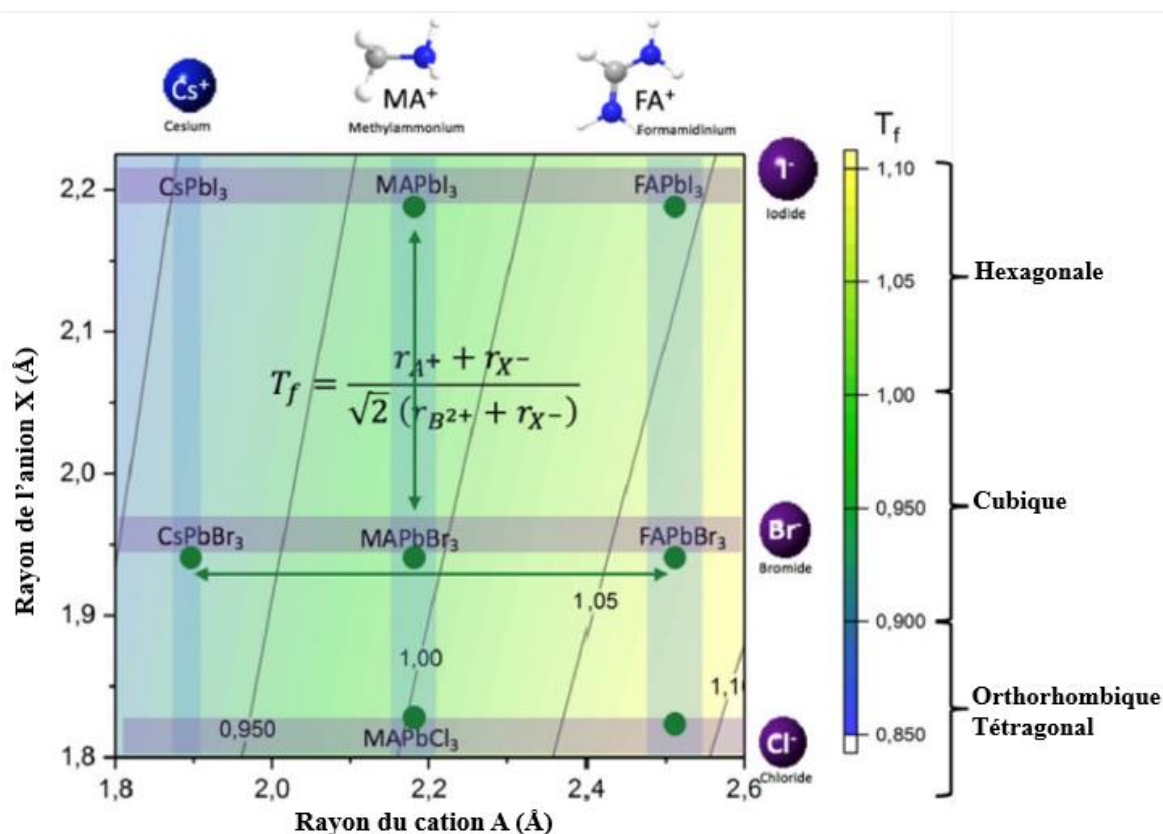


Figure I-14: Les valeurs du facteur de tolérance (T_f), pour les pérovskites d'halogénures métalliques à base de plomb, en fonction des anions d'halogénures X, et des rayons du cation A.

Une valeur de $0,925 \leq t \leq 1,04$ donne une structure idéale cubique, tandis qu'au-dessous de 0,925, une inclinaison de l'octaèdre s'opère, due à la faible taille du cation A, abaissant ainsi la symétrie globale du système, ce qui résulte en une structure cristalline orthorhombique. L'inclinaison octaédrique entraîne une flexion des angles de liaison souples B—X—B, pour conserver la connectivité du réseau octaédrique. Cette flexion raccourcit certaines des liaisons A-X, sans affecter l'environnement octaédrique BX_6 , améliorant l'environnement de coordination, et la liaison du site du cation, et stabilisant la structure pérovskite¹¹³. Au deçà de cette estimation, les octaèdres BX_6 sont incapables de maintenir la connectivité du réseau, autour du cation A, en raison de sa grande taille, dans la cavité cubo-octaédrique, de ce fait, les ions adoptent une structure hexagonale.

Les transitions de phases du CsPbBr_3 en fonction de la température, sont étudiées dans la figure I-15¹¹⁴. Au travers le diagramme de phase, sont signalés les mêmes transitions de phases reportées dans la figure I-14. De la phase orthorhombique (Pbnm, n° 62), à 88 °C, à la phase tétragonale (P4/mbm, n° 127), ensuite à 130 °C, vers la phase cubique (Pm3m, n° 221)¹¹⁴. Conséquemment, la structure cristalline orthorhombique est celle qui convient aux

conditions de fonctionnement des cellules solaires. D'autres facteurs tels que la pression et l'équilibre stœchiométrique, influent sur l'élargissement ou un rétrécissement du réseau, l'inclinaison octaédrique, et donc la phase cristalline du matériau ¹¹⁵.

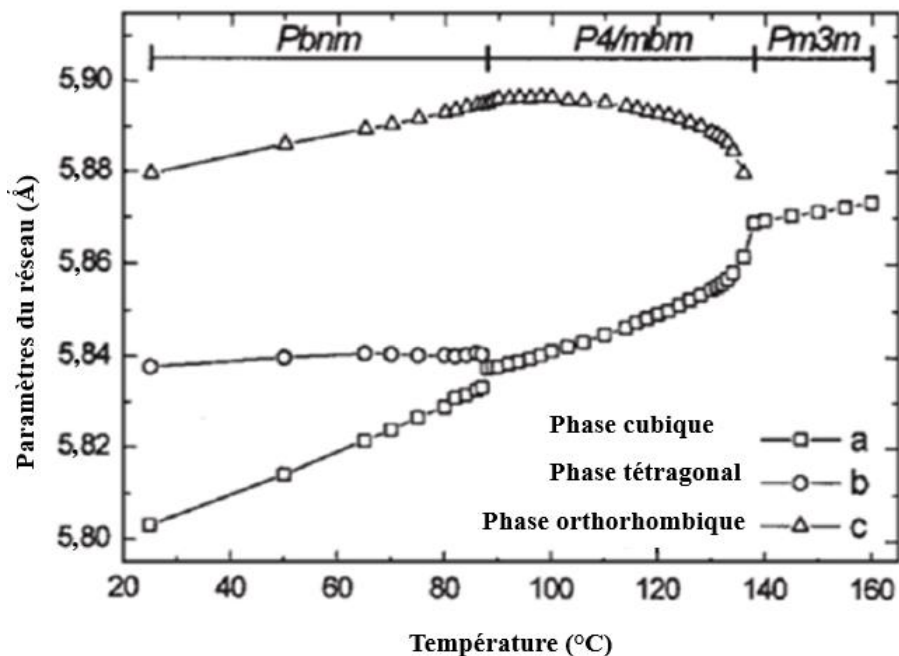


Figure I-15: La dépendance de la température aux transitions de phase dans le CsPbBr_3 .

D'après les cristallographes, La phase orthorhombique présente une structure à 70 atomes, et 16 polyèdres, tandis que la phase cubique, a besoin de seulement quinze atomes, pour décrire la cellule unitaire, et d'un seul polyèdre ¹¹⁴.

Il convient de mentionner que d'autres phases binaires ou quaternaires peuvent exister, tels que le CsPb_2Br_5 et le Cs_4PbBr_6 , en raison d'un excès et/ou un déficit de stœchiométrie $[\text{Cs}:\text{Pb}]$, comme reporté dans la figure I-16 ¹¹⁶. Ces matériaux ont des phases stables, qui peuvent être cultivées de manière reproductible, en utilisant différents rapports de CsBr et PbBr_2 . Un rapport de 4:1 $[\text{Cs}:\text{Pb}]$, donne la phase Cs_4PbBr_6 , riche en Cs ($\bar{R}3c$, n° 167) ¹¹⁷, et un rapport de 1:2, donne la phase CsPb_2Br_5 , riche en Pb ($I4/mcm$, n° 140) ¹¹⁸.

La figure I-17 contient les structures de bandes du CsPbBr_3 , à gap direct. Effectivement, le MBV est au même endroit que le MBC, dans le point Γ , de la zone de Brillouin ¹¹⁹. Les orbitales 6p, des atomes de Pb, se rapportent à la formation du MBC, basé sur des calculs de DFT ¹²⁰. La formation du MBV provient d'une forte anti-liaison, entre les atomes de l'orbitale Pb 6s, et des orbitales des atomes Br 4p. Les atomes de Cs quant à eux, ne contribuent pas à la structure de la bande ¹²¹

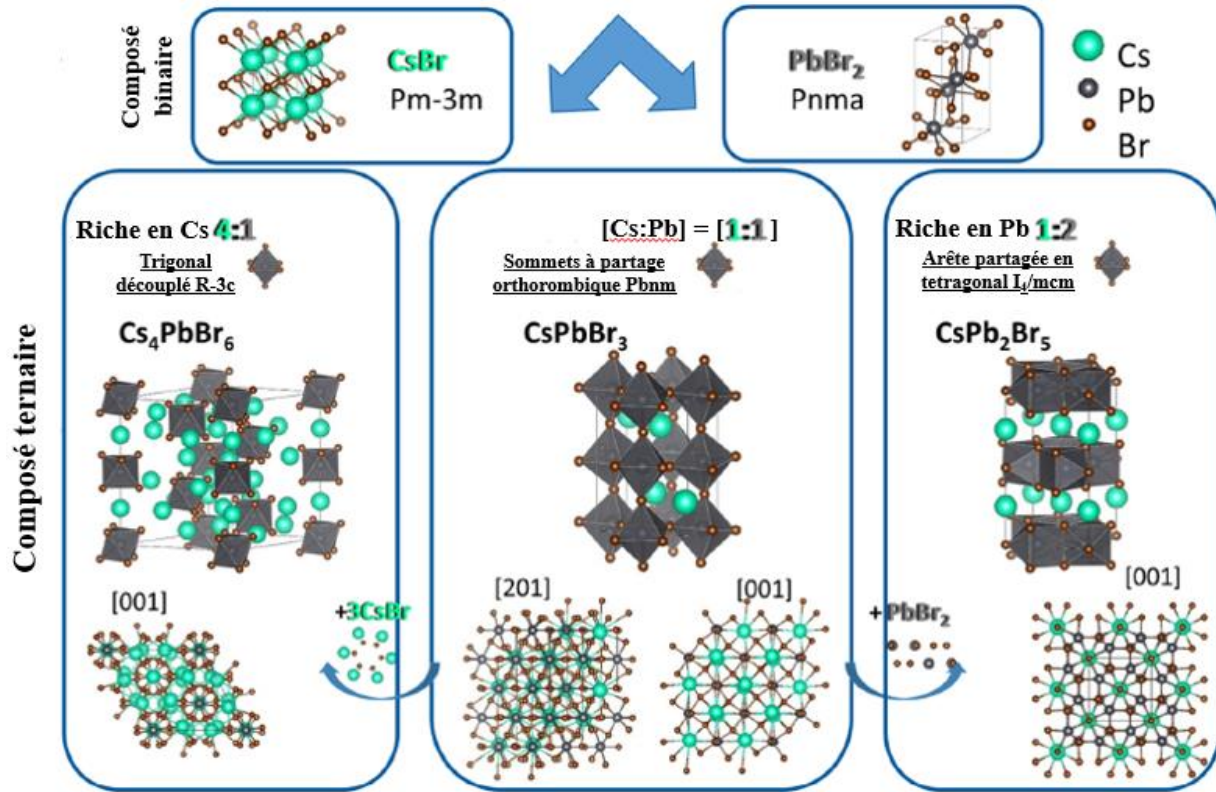


Figure I-16: Composés binaires et ternaires du diagramme de phase ternaire de Cs-Pb-Br à température ambiante.

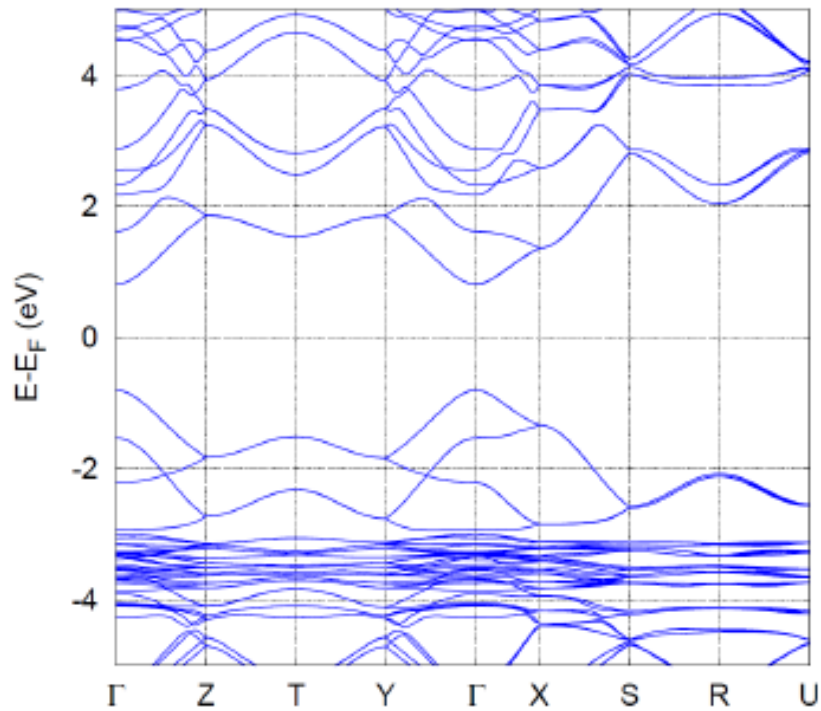


Figure I-17: Structure de bandes du CsPbBr₃, à gap direct.

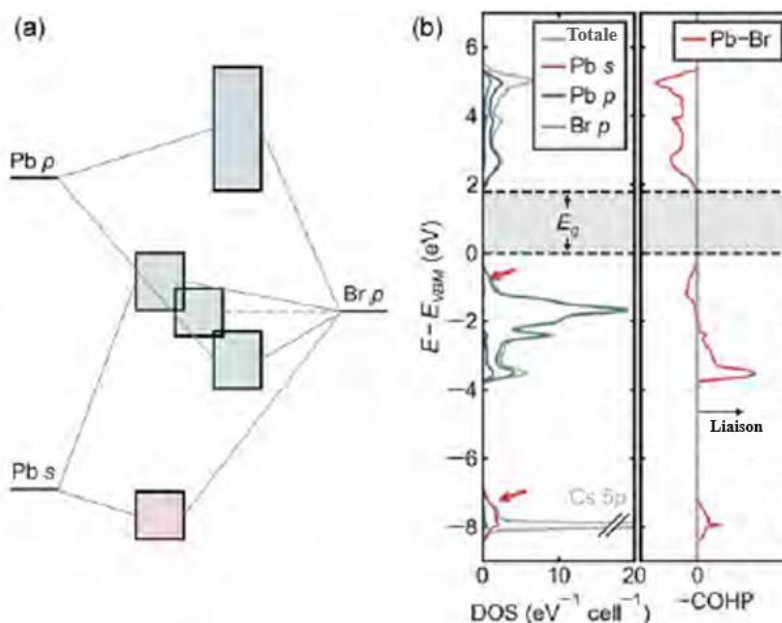


Figure I-178: (a) Diagramme de bande décrivant l'interaction entre les orbitales du métal s et de l'halogénure p, pour la pérovskite cubique CsPbBr₃. (b) L'orbital projeté au DOS et le chevauchement hamiltonien orbital cristallin (COHP).

La figure I-18 vient compléter les informations relatives à l'hybridation du CsPbBr₃. Y est constaté que le MBV provient de la combinaison de l'anti-liaison des orbitales des métaux s, et des halogénures p, principalement formé par les orbitales de Pb(6s), et Br(5p), tandis que le MBC est composé des orbitales d'anti-liaisons p, des ions métalliques, et d'halogénures. Les anions d'halogénures sont dominants dans l'orbitale du Pb(6p).

A partir de la figure I-18.b, le cation A n'influe pas directement sur la structure électronique du CsPbBr₃, en contribuant à la densité des états autour du bord de bande, cependant, son effet est indirectement lié à la structure de bande, par l'induction de distorsions du réseau, modifiant ainsi la distance, et l'angle de liaison halogénure-plomb, et donc le chevauchement orbital, entre les ions métalliques et les halogénures voisins. En effet, les changements structuraux entraînent une augmentation du chevauchement, entre les orbitales métalliques et halogénures, ce qui déstabilise l'anti-liaison du MBV, élevant son énergie, et réduisant ainsi la bande interdite ¹²².

I.4.2 Propriétés opto-électroniques

Le CsPbBr₃ est connu à être un semiconducteur à gap direct, que ce soit à température ambiante, ou à haute température. Il a une forte mobilité des porteurs de charge, une longueur de diffusion des électrons et des trous importantes, une faible densité des états de pièges, et une forte

absorption optique ¹²³. Ce matériau a une stabilité de stockage de 2000 heures, sous 80% d'humidité relative, et à 80 °C ¹²⁴. Son PCE est de l'ordre de 10,91%, nettement inférieure aux pérovskites à jonction simple (soit 25,7%), se rapprochant ainsi de la limite de Shockley-Queisser ¹²⁵. Ceci est dû à leurs larges énergies du gap, et au décalage énergétique dans la structure libre HTL ¹²⁶.

Ses caractéristiques opto-électroniques font que ce matériau est très convoité, dans les points quantiques colloïdaux luminescents, les photodétecteurs à forte sensibilité, et les détecteurs à haute énergie radiative. Effectivement, un rendement quantique de l'ordre de 91% a été obtenu, pour les CsPbBr₃ à points quantiques, avec une fluorescence de 80%, après exposition durant 60 h par lumière UV ¹²⁷.

La figure I-19 résume diverses énergies du gap, théoriques et expérimentales, de pérovskites hybrides et inorganiques ¹²⁸. Ces derniers sont connus par leurs recombinaisons non-radiatives, contributrices à l'amélioration de l'absorption et de l'émission. Globalement l'analyse du spectre d'absorption permet de remonter aux états excitoniques, et à l'énergie de liaison, quant

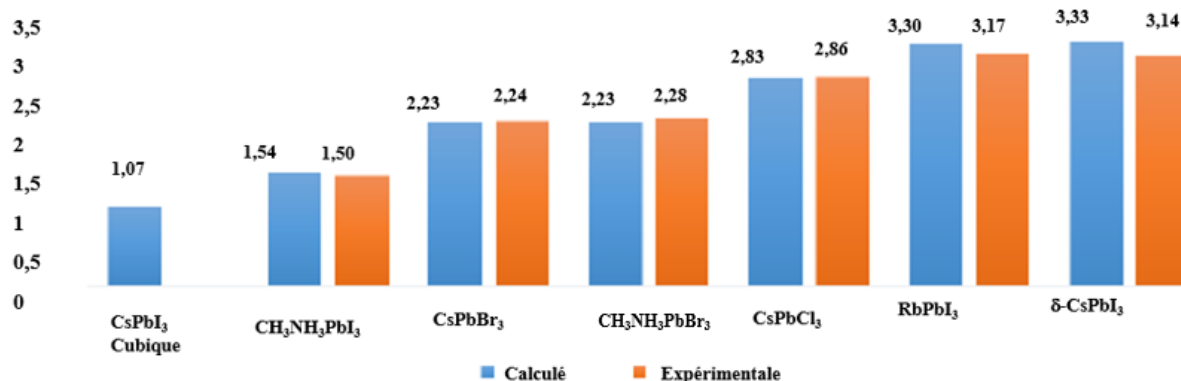


Figure I-19: Energies du gap théoriques et expérimentales, de pérovskites hybrides et inorganiques.

à l'émission, par exemple au travers la photoluminescence corrélée à la température, à l'énergie d'excitation et au temps, ceci permet d'analyser les processus de recombinaison, incluant les propriétés de séparation de charges, et les énergies de liaisons et d'activations. D'autres analyses permettent de revenir sur l'énergie de liaison, tels que les caractérisations magnéto-optiques, et la déconvolution de la formule d'Elliott dans le spectre d'absorption ¹²⁹. Il est à savoir qu'au niveau du spectre d'émission du CsPbBr₃, les excitons libres ont un court temps de décroissance, très inférieurs aux excitons piégés. Ceci a également été prouvé par photoluminescence, grâce à l'obtention d'une bande à plus haute intensité, aux alentours de 535 nm, comparé aux deux autres bandes attribuées aux excitons piégés ¹³⁰. Le même comportement

existe également dans le CsPbCl_3 , avec trois processus d'émissions ; les émissions excitoniques, due aux cations libres Pb^{2+} , les émissions des excitons liés, et les émissions aux états piégés à partir du Pb^{2+} ¹³¹. Pour ce qui est de l'énergie d'activation, Mizusaki et al. ont démontré de faibles valeurs pour le CsPbCl_3 , et le CsPbBr_3 , en comparaison aux composés ioniques ¹³². Ce qui a également été confirmé par Narayan et al., avec 0,25 eV et 0,29 eV, respectivement pour le CsPbCl_3 et le CsPbBr_3 ¹³³.

Dans les pérovskites halogéno-métalliques, la variation de la température, de la cryogénique aux hautes températures, fait que les deux types d'excitons co-existent, avec une prédominance des excitons de Frenkel, à basse et ambiante températures, entraînant un élargissement de l'énergie de liaison, décroissante avec la température, et une forte liaison des bandes d'énergie, et donc des excitons fortement localisés ¹³⁴. Ceci est dû à une constante diélectrique basse, ce qui résulte en une force coulombienne affaiblie ¹³⁵. Pour ce qui est des températures élevées, à partir de 160 K par exemple, comme reporté par Singh et al. ce sont les excitons de Wannier-Mott qui prédominent, avec une importante présence des excitons thermalisés ¹³⁴. Les excitons de Frenkel ont une forte absorption phononique, et une faible liaison de bandes énergétiques, donnant lieu à une importante constante diélectrique, et donc une force coulombienne prononcées. Ceci fait d'eux des excitons fortement délocalisés dans la maille élémentaire. Généralement l'énergie de liaison des excitons de Frenkel, est comprise entre 0,1 eV à 1 eV, quant aux excitons Wannier-Mott, c'est aux alentours de 10 meV ¹²⁹. Les excitons thermalisés, sont délocalisés à l'intérieur du réseau de cristal, opèrent dans un plus large espace, et sont l'un des obstacles les plus étudiés dans les dispositifs opto-électroniques ¹²⁹.

Pour ce qui est du type de matériau utilisé, le cristal est connu à avoir une bonne stabilité thermique, une large absorption lumineuse, et une importante mobilité des porteurs de charge, avec une durée de vie de porteurs de charge de 2 μs à 7 μs ¹³⁶, et une faible concentration des trous. A titre comparatif, la durée de vie des porteurs de charge dans le CsPbBr_3 , est dix fois plus importante que celle du détecteur CdZnTe ¹³⁷. Le CsPbBr_3 en cristal est connu à être faiblement influencé par les limites des grains, et les états de surface, soit cinq à six ordres de grandeur par rapport au polycristallin ¹³⁷. Ceci dit, les avantages des états de surface, que ce soit en intrinsèque et/ou en extrinsèque, sont très convoités dans le polycristallin, en surplus à la large longueur de diffusion, vers les alentours de 80 nm, ainsi qu'une importante émission lumineuse ¹³⁸. L'efficacité de conversion photoélectrique du CsPbBr_3 polycristallin dépasse les 10,79% ¹³⁹. Sa large bande interdite modulable, allant de 2,3 eV à 4 eV, en contrôlant le

pourcentage du CsBr et PbBr₂, fait de lui un matériau très convoité dans les applications d'émission aux lasers ¹⁴⁰. Ceci s'explique par la transition de phase, du cubique pur, aux dérivées Cs₄PbBr₆ et CsPb₂Br₅ ¹⁴¹.

Pour ce qui est du CsPbBr₃ en nanocristaux, de meilleures performances opto-électroniques ont pu être obtenus, grâce à l'inclusion de protections contre les UV, l'humidité et l'ultrasonification, par des effets de confinements quantiques causés par la minimisation de la taille des particules ¹³⁷. Mishra et al. ont étudié l'effet de la structure atomique des joints de grains des nanocristaux CsPbBr₃, par microscopie électronique en transmission en champ sombre annulaire (STEM-HAADF), combinée à de la DFT ¹⁴². Leurs analyses montrent que les défauts du type limite des grains, à terminaison Br, sont les plus courants, en plus des phases Ruddlesden-Popper (RP), se propageant dans les plans (010) et (100). Zhong et al. ont étudié les nanoparticules CsPbBr₃-SiO₂ cœur-écorce et les CsPbBr₃ non dopés, et ce par la méthode monodispersé en une seule étape ¹⁴³. Leurs résultats démontrent une stabilité à long terme plus élevée, envers les vapeurs d'eau et les ultrasons, pour les nanoparticules CsPbBr₃.

D'autres axes d'améliorations des propriétés opto-électroniques sont les ligands de surface, les structures composites, ainsi que les ingénieries dimensionnelle et compositionnelle ¹⁴⁴. Les mécanismes de réactions par utilisation de ligands de surface dans le CsPbBr₃, par injection TOL et EA ont été étudiés, par la technique d'absorbance in-situ dépendante du temps, et par photoluminescence, et ce, en utilisant la méthode LARP, comme reporté dans les figures I-20 ⁶⁷. Il en ressort que la nucléation et le processus de croissance, par TOL, sont plus lentes, soit de 20 s, en comparaison à 5 s pour la synthèse par EA, comme reporté dans les figures I-20.a-c. Ceci a été confirmé par la méthode de Tauc, grâce à la stabilisation de l'énergie du gap, en 2,37 eV et 2,3 eV, respectivement par TOL et par EA. La figure I-20.e synthétise l'absorption sous une irradiation à 450 nm, en fonction du temps. La cinétique de réaction, par injection du EA est reporté d'être 2 à 4 fois supérieures à celle par le TOL. Ceci est également confirmé par l'intensité du pic PL, en fonction du temps, dans la figure I-20.f.

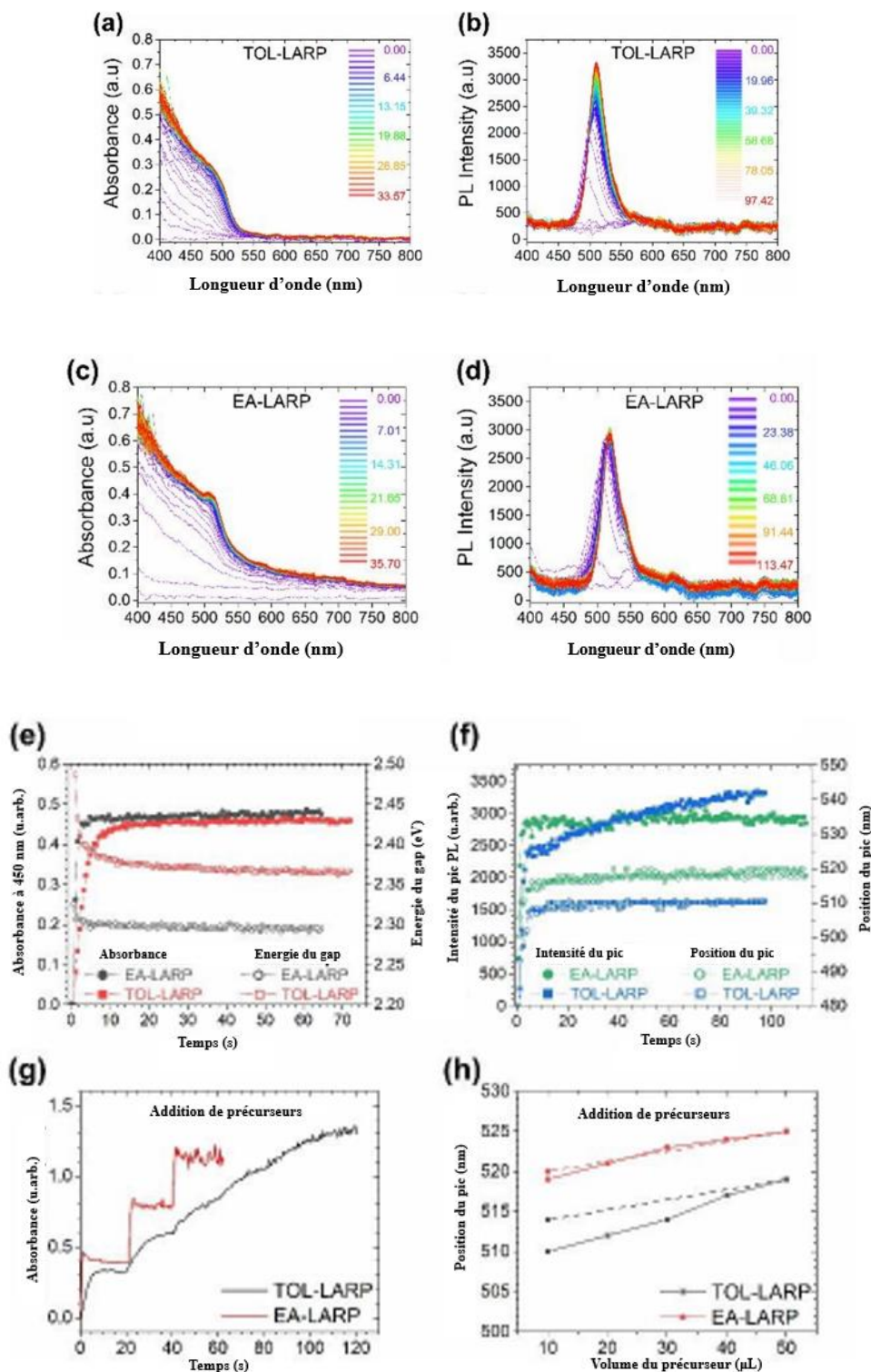


Figure I-20: Spectre d'absorbance du CsPbBr₃ : (a) pour le TOL-LARP et (c) pour le EA-LARP. Spectre de photoluminescence du CsPbBr₃ : (b) pour le TOL-LARP (d) pour le EA-LARP. (e) Evolution des spectres d'absorbance à 450 nm et de l'énergie du gap, en fonction du temps, pour les deux méthodes LARP. (f) Variation de l'intensité PL et de la position du pic, dans le temps, pour les TOL-LARP et EA-LARP. (g) Evolution de l'absorbance à 450 nm en fonction du temps, pour le TOL-LARP et le EA-LARP, avec des injections multiples de précurseurs, où 10 μL du précurseur DMF est ajouté à cinq intervalles de 20 s. (h) Variation de la position de pic PL en fonction du volume du précurseur.

I.5 Applications

I.5.1 Electronique transparente

Les MTCs ont été découvert vers la moitié du 20^{ème} siècle, ce qui a permis le développement de diverses applications, en circuits électroniques transparents ¹⁴⁵, tels que les cellules solaires transparentes, les diodes électroluminescentes transparentes, les détecteurs UV, et les TFT. D'autres évolutions émergentes s'axent sur de nouvelles alternatives, à savoir les polymères conducteurs, le graphène, les OTCs de type p, les grilles et nanofils métalliques, ainsi que les CNTs ¹⁴. En 2020, le marché global des électrodes transparentes, s'est étendu à approximativement 5,1 milliards de dollars, incluant l'analyse du coût de production des matériaux, les processus de fabrication, ainsi que l'évolutivité de la production industrielle ¹⁴.

Le tableau I-4 donne une synthèse des majeurs OTCs de type p connus, leurs propriétés optiques et électriques, et l'interdépendance qui les relie, selon Haackle et Gordon. Trois matériaux ont une transmittance dépassant les 75%, à savoir l'ITO, la delafossite CuBO_2 et le SrCu_2O_2 . Cela dit, l'ITO y reste pionnier, atteignant une conductivité de 5900 S.cm^{-1} , avec une figure de mérite de Haackle de 13 300.

Matériau	Structure	Méthodes de croissance	d (nm)	T (%)	E_{opt} (eV)	σ (S.cm^{-1})	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}^{-1}$)	FoM^{H}	FoM^{G}	Références
Sn :In₂O₃ (ITO)	Bixbyite	Pulvérisation cathodique	115	80	3,7	5900	1,2 10^{21}	30	13300	4 10^6	
CuBO₂	Delafossite	Laser pulsé	200	75	4,5	1,65	1 10^{17}	100	1,8	115	[¹⁴⁶]
CuAlO₂	Delafossite	Laser pulsé	230	70	3,5	0,34	2,7 10^{19}	0,13	0,22	21	[¹⁴⁷]
CuCr_{0,95}Mg_{0,05}O₂	Delafossite	Pulvérisation cathodique	250	30	3,1	220	---	----	0,03	4570	[¹⁴⁸]
CuGaO₂	Delafossite	Laser pulsé	300	80	3,6	0,02	1,7 10^{18}	0,23	0,2	8,4	[¹⁴⁹]
CuScO_{2+x}	Delafossite	Pulvérisation cathodique	110	40	3,7	15	---	---	0,02	180	[¹⁵⁰]
SrCu₂O₂	Tétraгонаle	Laser pulsé	120	80	3,3	0,048	---	---	0,6	2,6	[¹⁵¹]
ZnIr₂O₄	Spinelle	Laser pulsé	100-300	61	2,97	3,39	---	---	0,47	136	[¹⁵²]
Mg_xCr_{2-x}O₃	Corindon	Solution	150	65	3,3	0,33	---	---	0,07	11	[¹⁵³]
La_{0,75}Sr_{0,25}CrO₃	Pérovskite	Epitaxie par jet moléculaire	80	55	4,6	15	3,4* 10^{21}	0,03	0,26	196	[¹⁵⁴]

La_{0,5}Sr_{0,5}CrO₃	Pérovskite	Epitaxie par jet moléculaire	50	43	4,6	56	7,5* 10 ²¹	0,04	0,05	326	[¹⁵⁴]
Ba₂BiTaO₆	Pérovskite	Laser pulsé	120	90	4,5	0,005	1*10 ¹⁴	30	0,02	0,57	[¹⁵⁵]
Li : NiO	Sel gemme	Pulvérisation cathodique	118	30	3,4	7,1	---	---	0,0005	70	[²⁸]

PLD : Dépôt par laser pulsé ; d : épaisseur ; T : Transmittance dans la région du visible ; E_{opt} : énergie du gap optique ; σ : conductivité ; n : concentration des porteurs de charge ; μ : mobilité Hall ; FoM^H : figure de mérite par Haackle ; FoM^G : figure de mérite par Gordon.

Tableau I-4: Résumé des majeurs OTCs de type p, reportés dans la littérature. Les valeurs pour l'ITO sont typiques du substrat commercialisé.

Pour ce qui est de l'électronique transparente à base du ZnO, c'est essentiellement au travers son dopage, que ce soit à l'azote, au phosphore, à l'arsenic ⁷⁵, au lithium ou au potassium, qu'ont pu être élaboré et développé, des LEDs UV ⁷⁴, et à des TFTs.

Les pérovskites sont convoitées dans le domaine du photovoltaïque intégré au bâtiment (BIPV). Singh et al. ont également soulevé une révolution majeure dans les pérovskites photovoltaïques intérieurs bifaciales (i-BPPVs), avec la structure ITO/Au/spiro-OMeTAD/MAPbI₃/SnO₂/ITO. Cette structure a la possibilité de rallonger la puissance de sortie de la cellule, avec un facteur de bi-facialité de 0,73, et une efficacité record de 30,3%, comme reporté dans la figure I-21.

Le i-BPPVs est éclairé mutuellement par ses deux électrodes, sous LED, à 1000 Lux. Néanmoins, cette technologie stagne suite à son coût de fabrication élevé, et son faible photocourant, n'excédant pas les 25%. La coloration des cellules pérovskites synthétisées, par revêtement par centrifugation, à différentes épaisseurs du PEDOT :PSS, est montrée dans la figure I-22 ¹⁵⁶. Ces contraintes peuvent être franchies par l'ingénierie de composition, ainsi que l'ingénierie interfaciale.

Les polymères ont également eu un essor dans le domaine industriel, aboutissant à la réalisation des lasers, des OLEDs, et des TFTs ¹⁵⁷. Leur flexibilité, leur simple synthèse, possibilité d'élaboration sur de larges surfaces, ainsi que leur transparence, fait que ces derniers sont très convoités par la communauté scientifique.

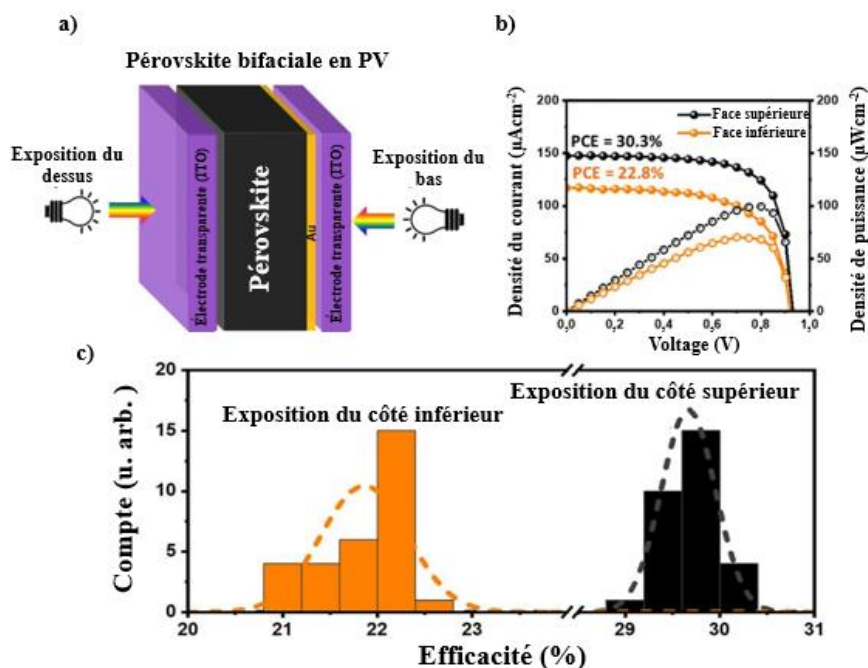


Figure I-21: (a) Cellule solaire photovoltaïque bi-faciale ITO/AU/spiro-OmeTAD/MaPbI₃/SnO₂/ITO, exposée à deux LEDs à 1000 lux. (b) Densité du courant et de puissance en fonction du voltage. (c) Efficacité de la cellule solaire, des deux côtés d'exposition à 1000 Lux.

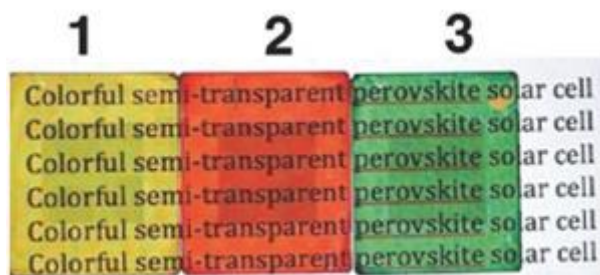


Figure I-22: Différents matériaux pigmentaires élaborées par revêtement par centrifugation, sur des pérovskites semi-transparentes.

I.5.2 Photovoltaïque

« La puissance solaire d'Europe » est une association œuvrant, dans le domaine photovoltaïque. Dans son rapport de 2011, « Unlocking the sunbelt potential of photovoltaics », le Maroc figure parmi les pays les plus attractifs, et pour le marché photovoltaïque, et pour ses investisseurs, suivi de près de l'Argentine et de l'Inde, comme montré dans la figure I-23 ¹⁵⁸.

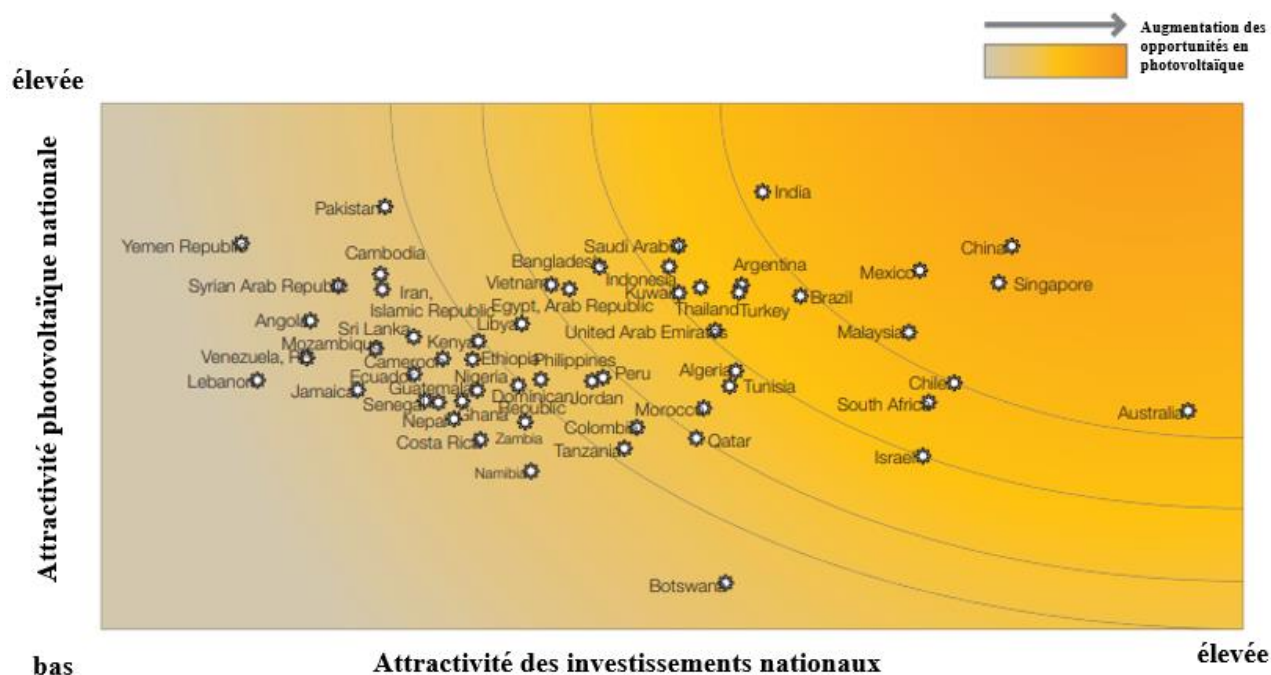


Figure I-23: Cartographie des opportunités photovoltaïques des pays Sunbelt*. Source : EPIA, *Unlocking the Sunbelt potential of photovoltaics*, 2010).

Le tableau I-5 classe les différentes technologies employées mondialement dans l'industrie, ainsi que les divers noms de sociétés constituant les modules photovoltaïques¹⁵⁹. D'autres technologies à hétérojonctions, en photovoltaïques thermiques (PVTs), et/ou à multi-jonctions ont émergé depuis.

Pour ce qui est des laboratoires de recherche, la tendance pour les structures à pérovskites, se veut orienter vers les points quantiques, l'oxyde de graphène réduit¹⁶⁰ autant que substitut au PEDOT:PSS¹⁶¹, et les nanotubes de carbone, que ce soit pour les cellules organiques, hybrides organiques-inorganiques (OIH-PSCs)¹⁶², et/ou les cellules solaires sensibilisées aux points quantiques (QDSSCs)¹⁶³. Quant au ZnO, la nanotechnologie y est un axe phare, que ce soit pour ses diverses morphologies maîtrisables ou pour sa polarité, comme reporté dans de nombreuses synthèses, par exemple, pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSCs), ou dans des cellules solaires à hétérojonctions à points quantiques, basés sur du ZnO/PbX (X = S, Se, Te). Effectivement, cette structure a permis d'atteindre, pour la première fois, une efficacité quantique de photo-courant externe excédant les 100%. Ceci est explicable par l'ionisation d'impact, grâce à la génération de plusieurs paires électron-trou, par photon quantique.

Chapitre I : Etude bibliographique

Efficacité (%)	Module	Coefficient de température (puissance)	Technologie	Courant de court-circuit, taux de performance (module/efficacité de la cellule)
19,5	Sunpower E19/318	-0,38% /C	Mono-Si special junction, sp.j. (1)	78% (19,5/25,0)
17,1	Sanyo HIP-21N	-0,34% /C	CZ-Si, "HIT", sp.J (1)	69% (17,1/25)
15,1	Suniva ART 245-60	-0,46% /C	CZ-Si, sp.J.	72% (15,1/21)
14,3	Kyocera KD235GX-LPB	-0,44% /C	MC-Si, standard junction (std.j.)	70% (14,3/20,4)
14,3	Solar World SW235/240	-0,45% /C	CZ-Si, std.j.	68% (14,3/21)
14,3	Solar World SW 220/240	-0,48% /C	MC-Si, std.j.	72% (14,3/20,4)
13,9	Solaria 230/210	-0,5% /C	"standard" mono-Si cells, 2*concentration	65% (13,9/21,5)
13,6	Suntech STP 225-20Wd	-0,44% /C	MC ou CZ-Si, std.j.	67% (13,6/20,4)
13,6	Evergreen Solar ES 195	-0,49% /C	String-ribbon-Si, std.j.	65%(13,6/20,4)
12,5	Q-Cells Q.smart UF 95	-(0,38% ±0,04)% /C	CIGS	62% (12,5/20,3)
11,5	First Solar FS-382	-0,25% /C	CdTe	69% (11,5/16,7)
11,9	Avancis 130 W	-0,45% /C	CIGS	59% (11,9/20,3)
10,1	Abound Solar AB62/72	-0,37 % /C	CdTe	60% (10,1/16,7)

10	Sharp NA-NA-V142H5/NA	-0,24% /C	a-Si/nc-Si	80% (10/12,5)
7,2	Uni-Solar PVL144	-0,21 % /C	a-Si, triple junction	60% (7,2/12,1)
6,3	Kaneka T-EC-120	n/a	a-Si single junction	62% (6,3/10,1)
1,7	Konarka Power Plastic 1140	+0,05 % /C	Organique	20% (1,7/8,3)

Tableau I-5: Efficacité du module d'après les sites internet des fabricants, et de l'efficacité commercial du module, par rapport aux ratios d'efficacité des cellules de références.

Le tableau I-6 englobe diverses structures solaires photovoltaïques, à base de pérovskites. Il est à noter qu'une structure incluant du carbone, permet une meilleure stabilité thermique, ainsi que de le PCE, face à la dégradation et à l'humidité, comme reporté dans les douze dernières structures du tableau, avec un PCE excédant les 7,86 % et une durée de vie des porteurs de charge importante. Le CsPbBr₃ a une mobilité électrique des électrons de 1000 cm²/ V.s, avec une durée de vie de 2,5 µs¹⁶⁴. D'autres chercheurs ont reporté une marge de la durée de vie pour les porteurs de charge de 2 µs à 7 µs, une longueur de diffusion vers les alentours de 10 µm pour les électrons, et 12 µm pour les trous¹⁶⁵. Il est à savoir que le CsPbBr₃, agit également comme une inter-couche, permettant un meilleur alignement des énergies, et une passivation des défauts dans les structures à base de pérovskites hybrides. Pour ce qui est des deux matériaux étudiés dans ce projet de thèse, un PCE de 7,78% a été obtenu, en utilisant le ZnO en nanoparticules²⁶.

Structure	Méthode	PCE (%)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	Durée de vie en humidité	Durée de vie en chaleur	Références
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /Spiro-OmeTAD/Au	Co-évaporation	6,95	1,27	6,97	78,5	60 jours HR≈20%	---	[166]
FTO/ZnO/CsPbBr ₃ /spiro-OMeTAD/Au	Co-évaporation	7,78	1,44	7,01	77,1 1	---	---	[26]
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /spiro-OmeTAD/Ag	Vapeur séquentielle	8,34	1,296	8,48	75,9	1000h HR≈45%	---	[167]
ITO/SnO ₂ /CsPbBr ₃ /spiro-OmeTAD/Au	1-solution	9,81	1,26	10,33	75,3 4	---	---	[168]
FTO/TiO ₂ /PTI-CsPbBr ₃ /spiro-OmeTAD/Ag	Vapeur séquentielle	10,91	1,498	9,78	74,4 7	1000h HR≈45%	20 h T ≈100°C	[126]
FTO/CsPbBr ₃ /Carbone	2-solution	2,35	1,05	4,64	48,2	---	---	[169]

FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /Carbone	2-solution	6,1	1,38	7,13	62	200 jours	1080 h	[170]
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone	2-solution	6,7	1,24	7,4	73	2640 heures	---	[171]
						HR≈90%		
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone:Pt NiNW	2-solution	7,86	1,432	6,78	81,0	20 jours	---	[172]
						HR≈80%		
FTO/TiO ₂ /m-ZrO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone	2-solution	8,19	1,44	7,75	73,5	---	---	[173]
					2			
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone	2-solution	8,63	1,37	7,66	82,2	90 jours	---	[174]
					2	HR≈10%		
FTO/TiO ₂ /SnO ₂ /CsPbBr ₃ /CuPc /carbone	2-solution	8,79	1,31	8,24	81,4	1000h	30 jours	[175]
						HR≈40%	T≈60°C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone	Co-évaporation	8,86	1,522	7,24	80,4	---	30 jours	[176]
							HR≈35%	
							T≈85°C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	2-Solution	9,72	1,458	8,12	82,1	130jours	40 days	[60]
						HR ≈90%	T ≈ 80°C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /P ₃ HT/ZnP C/carbon	2-Solution	10,03	1,578	7,652	83,0	30 days	---	[61]
					6	RH≈ 70%		
FTO/TiO ₂ /CsPb _{0,97} Sm _{0,03} Br ₃ /carbone	2-Solution	10,14	1,594	7,48	85,1	110 days	60 days	[62]
						RH _ 80%	T≈ 80 °C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbone	Vapeur séquentielle	10,17	1,461	9,24	75,3	3000 heures	700 heures	[63]
					9	RH _ 45%	T ≈ 100 °C	
FTO/TiO ₂ /CsPb _{0,97} Tb _{0,03} Br ₃ /SnS :ZnS/NiOx/carbone	2-Solution	10,26	1,57	8,21	79,6	40 jours	14 jours	[64]
						HR 80%	T = 80 °C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /MnS/carbone	1-Solution	10,45	1,52	8,28	83	150 jours	100jours	[65]
						HR=80%	T= 80 °C	
FTO/SnO ₂ QDs/CsPbBr ₃ /CsSnBr ₃ QD/carbone	2-Solution	10,6	1,61	7,8	84,4	10 jours	10 jours	[66]
						HR ≈80%	T = 80 °C	
FTO/TiO ₂ /CsPbBr ₃ /Cu(Cr,M)O 2/carbone	2-Solution	10,79	1,615	7,81	85,5	60 jours	40 jours	[67]
						RH _ 80%	T = 80°C	

Tableau I-6: Résumé des CsPbBr₃ dans la littérature, pour les couches minces synthétisés par différentes méthodes.

Il est à signaler que les obstacles du secteur photovoltaïque, stagnent à trouver des alternatives concluantes, pour parer l'utilisation des matériaux rares dans la croûte terrestre, la forte consommation énergétique pendant la croissance des matériaux, leur traitement dans les dispositifs solaires, ainsi que pour le recyclage du produit fini.

I.5.3 Capteur de gaz

Le développement de capteurs de gaz, est nécessaire pour la détection des gaz toxiques et des combustibles. C'est même impératif, en raison des préoccupations relatives à la pollution de l'environnement, ainsi que les exigences de sécurité, dans le secteur industriel ⁷⁷.

Pour ce qui est des oxydes métalliques, la chimisorption réversible des gaz réactifs, en leurs surfaces, permet la production d'une variation importante, et réversible, de la conductivité du matériau ⁷⁴. Leurs avantages uniques, tels que la sensibilité élevée, le faible coût de fabrication, ainsi que sa synthèse facile, ont en fait un sujet de recherche intense, par la communauté scientifique, et ce, depuis plusieurs décennies ⁷⁷.

Si l'on s'intéresse au cas du ZnO, son étude par les chercheurs s'est portée essentiellement sur l'efficace modification de la répartition de la charge près de sa surface, avec certaines espèces adsorbées en surface, notamment pour la détection de gaz inflammables et toxiques, tels que NO₂, C₂H₅OH, CO, et H₂ ¹⁷⁷. Le ZnO avec le magnésium, est également attrayant pour les biocapteurs, éléments essentiels pour la production de neurotransmetteurs, et pour le fonctionnement des enzymes ¹⁷⁸. D'autres applications comme le biomédical, les réseaux de neurones et les micro-lasers examinent les structures uni-dimensionnelles du ZnO, pour la facilité de contrôle de leurs sites de nucléation, découlant du large rapport surface-volume, et de la faible taille du grain ⁷⁴.

Pour ce qui est de la forme polycristalline du ZnO, le mécanisme de détection du gaz suggéré inclut la désorption de l'oxygène de surface adsorbé, ainsi qu'aux limites des grains ¹⁷⁹. Ceci est dû à l'échange de charges entre les espèces de gaz adsorbées, et la surface du ZnO, entraînent des changements dans la couche de déplétion ¹⁸⁰, et dans la conduction de surface, et/ou aux limites du grain, par adsorption/désorption du gaz ¹⁸¹. Ceci est communément reporté dans le cas des oxydes métalliques semi-conducteurs de type n, dû au piégeage des électrons sur les espèces d'oxygène adsorbées ¹⁸² ainsi que la compensation de la charge de surface liée, induite par la polarisation, par interaction avec les molécules polaires ¹⁸³.

Concernant les nanostructures du ZnO, les propriétés de détection sont étroitement liées à la température de fonctionnement, aux états de surface, à la conductivité et à la réactivité du gaz ⁷⁷. En outre, le ZnO en vrac est également sensible à des températures aussi basses que 90° C, pour le CO et le N₂ ⁷⁴.

Pour ce qui est des nanotiges du ZnO, des altérations accrues de la conductivité existe lors de leur exposition à des liquides polaires. En effet, la liaison des molécules liquides polaires, mène à des changements de surface, induit par la polarisation, comme précisé ci-dessus. Ceci entraîne des modifications dans la densité des porteurs de charge, et donc du courant drain-source ⁷⁴. Il convient de signaler que le revêtement des nanotiges ZnO, par du platine,

améliore la réponse à l'hydrogène, à température ambiante. Effectivement, les caractéristiques de récupération sont rapides lors de l'élimination de l'hydrogène, dans l'environnement ⁷⁴. Quant aux nanofils ZnO, il a été démontré que leur morphologie verticalement alignée, fournit non seulement un chemin direct pour la collecte efficace des électrons, mais aussi une variété de canaux pour les interactions de surface entre l'oxygène chimisorbé, et les gaz réducteurs ⁷⁷.

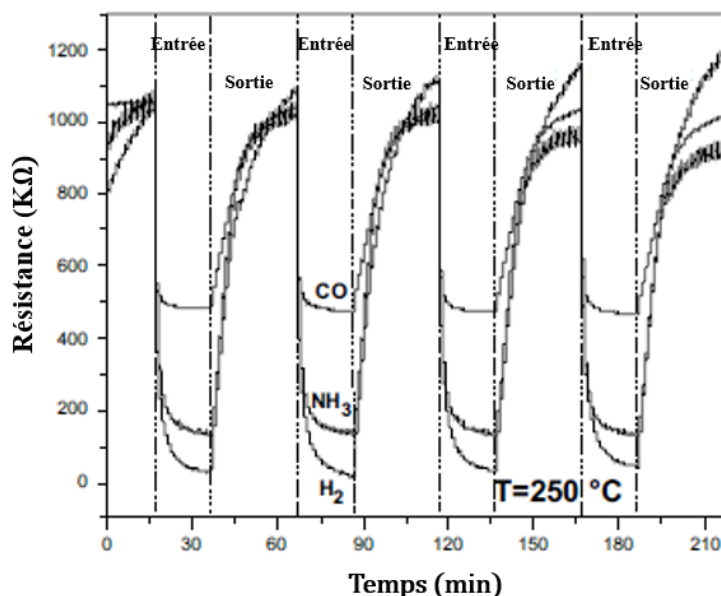


Figure I-24: Courbe de la réponse de la résistance au capteur de gaz ZnO, exposé à 200 ppm H_2 , NH_3 et CO, mesurés à une température de 250 °C.

La figure I-24 montre les courbes de réponse réversibles, du capteur de gaz ZnO, à 200 ppm au H_2 , NH_3 et CO, et ce, à 250 °C ¹⁸⁴. La sensibilité au NH_3 et au CO est inférieure à celle du H_2 . Cependant, l'amplitude de la réponse augmente du CO au H_2 , en passant par le NH_3 . Ceci s'explique par la force d'interaction et les liaisons entre le gaz d'essai, et le ZnO ¹⁸⁵.

I.5.4 Production d'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus léger et le plus abondant de l'univers. Il s'agit d'un combustible incolore, inodore, non toxique, et très dense, en énergie par masse. Sa densité énergétique massique est de l'ordre de 142 MJ, soit trois fois l'énergie de la même quantité d'essence. En surplus le dégagement de chaleur de l'hydrogène est 2,7 fois celui de l'essence, au même poids ¹⁸⁶. Ainsi, ce dernier est considéré comme l'une des sources d'énergie verte les plus convoitées de ce siècle.

En 1972, Fujishima et Honda ont démontré pour la première fois, la séparation photo-catalytique de l'eau, dans une cellule photoélectrochimique (PEC), en utilisant du TiO_2 autant que photo-catalyseur ¹⁸⁷. La production de l'hydrogène se fait par des processus électrochimiques photo-induits. La PEC se compose d'une anode et d'une cathode, immergées dans un électrolyte, et reliées par un circuit externe, comme représentée dans la figure I-25.

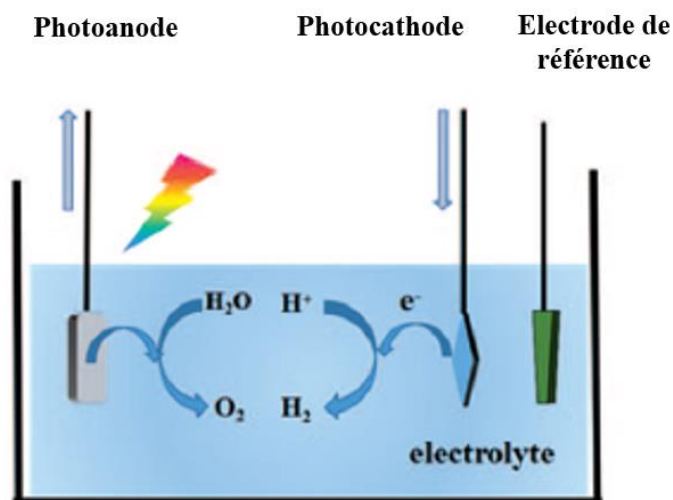
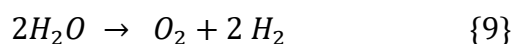
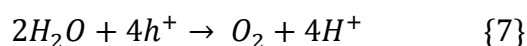


Figure I-25: Principe d'une cellule PEC schématisée.

Par suite de la séparation des paires électron-trou photo-générées, des molécules d'oxygène et d'hydrogène sont produites par oxydo-réduction, et ce, respectivement à l'anode, et à la cathode. L'intervalle idéal entre les deux semi-conducteurs, est en moyenne comprise entre 1,8 eV et 2,2 eV ¹⁸⁸. Il convient de noter qu'avec un biais appliqué, le taux de recombinaison est considérablement réduit, ce qui améliore l'efficacité de conversion solaire-hydrogène ¹⁸⁶.

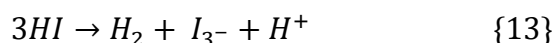
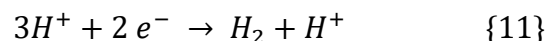
Les réactions d'oxydation, de réduction, ainsi que la réaction complète sont reportées dans les équations {7} à {9}.



Des pertes énergétiques sont quasiment inévitables, et font l'objet d'optimisation et de dimensionnement des électrodes par la communauté scientifique, tels que, pour la recombinaison des charges, le piégeage de la lumière, le sur-potentiel et les réactions en découlant...etc ⁷⁶. Des solutions telles qu'une surface rugueuse de l'électrode, et l'utilisation

de nanomatériaux et monocristaux à une dimension, au lieu de matériaux polycristallins, semble augmenter de plusieurs ordres de grandeurs l'efficacité de transfert de charge, comme c'est le cas pour le ZnO ⁷⁶. En surplus, ce nanomatériau a une mobilité électronique supérieure d'une dizaine de fois celle du TiO₂, ce qui fait de lui un matériau très convoité dans les cellules PECs. Néanmoins, des améliorations restent à prévoir, afin de pouvoir exploiter l'absorption dans tout le spectre solaire, qui se limite actuellement à la région ultraviolette. Diverses approches ont été proposées à cet égard, comme le dopage ¹⁸⁹, la modification des métaux nobles ¹⁹⁰, la sensibilisation aux points quantiques ¹⁹¹, et la construction d'hétérostructures avec des semi-conducteurs à faible énergie du gap ¹⁹².

Vers les années 2000, l'essor des pérovskites à base d'halogénures, fut appliqué à la filière d'hydrogène. Cela dit, leur instabilité à l'humidité a fait que, les premières études de décomposition de l'eau ont été réalisées à travers la dissociation de l'acide, comme reporté en 2017, par Park et al., avec de l'iodure de méthylammonium de plomb (MAPbI₃) ¹⁹³. Ce dernier a pu être maintenu à l'équilibre acide-base, dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique (HI), ce qui a permis la photo-réduction de l'HI, en hydrogène et en I₃⁻, et ceci suivant les équations {10} et {11} ¹⁴⁴.



Liu et al. ont étudié la décomposition de l'eau, par le biais du CsPbI₃, du nitrure de carbone graphitique protoné (p-C₃N₄), dans de l'hexane, en phase liquide, atteignant ainsi 242,5 μmol H₂/g h. Les performances photo-catalytiques ont pu être triplées, et aucune perte de production n'a été enregistrée durant 4 cycles et 16 heures, après l'utilisation du platine, comme montré dans la figure I-26 ¹⁹⁴.

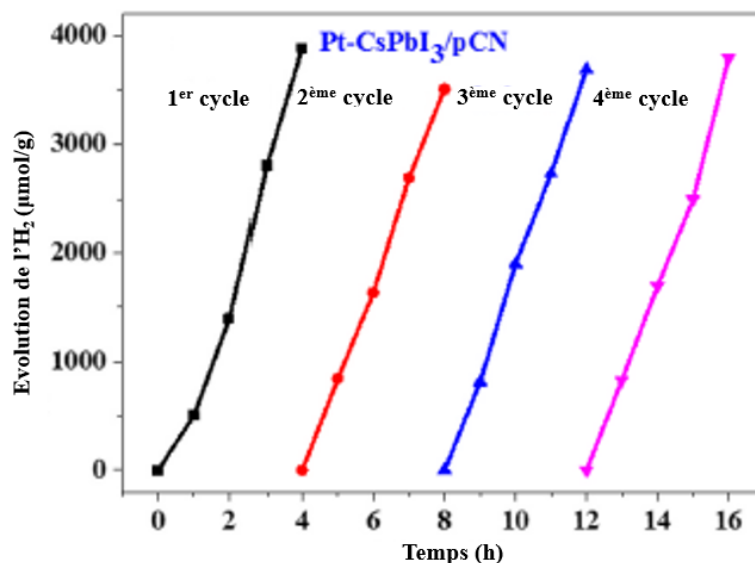


Figure I-26: Production photo-catalytique de l'H₂, en utilisant du Pt en co-catalyseur, en quatre cycles, au travers la structure Pt-CsPbI₃/pCN.

L'incorporation de nanoparticules de platine, en co-catalyse, dans la pérovskite aux halogénures mixtes MAPbBr_{3-x}I_x/Pt, ont également permis l'amélioration du rendement. Au travers leurs analyses Wu et al. ont pu décrire un entonnoir de bande énergétique, ce qui entraîne les charges à la surface, en raison d'un gradient d'halogénures, menant à un rétrécissement de la bande interdite, comme illustré dans la figure I-27.a¹⁹⁵. Concrètement, la présence de centres de Pt, permet la diminution des recombinaisons de charge, résultant à une production photocatalytique de 2605 μmol/g h d'hydrogène, et aucune réduction significative de l'activité, sur 6 cycles et 30 h de fonctionnement. En outre, le co-catalyseur de Pt a également fait ses preuves, dans la stabilité de la photocathode Cu₂O, couvertes avec du AZO et du TiO₂, dans l'expérimentation réalisée par Paraccino et al.. Des valeurs de densité de courant de près de 7,6 mA/cm² ont pu être obtenues, sous un éclairage lumineux de 100 mW/cm², avec une efficacité faradique d'environ 100 %¹⁹⁶.

Autre matériau intéressant est le phosphore noir, autant que ETL. Combiné à du MAPbI₃, ce dernier a permis une conversion en hydrogène de 3742 μmol/g h, ainsi qu'une excellente stabilité, et le maintien de l'activité, après 20 cycles et 1 mois de stockage, comme le montre la figure I-27.b¹⁹⁷.

Les paramètres les plus importants dans la conversion photocatalytique du système PEC sont la morphologie, et la structure des photo-électrodes, qui sont directement corrélés à l'activité des électro-catalyseurs¹⁸⁶. L'efficacité, quant à elle, est régie par le solaire à l'hydrogène (STH), et

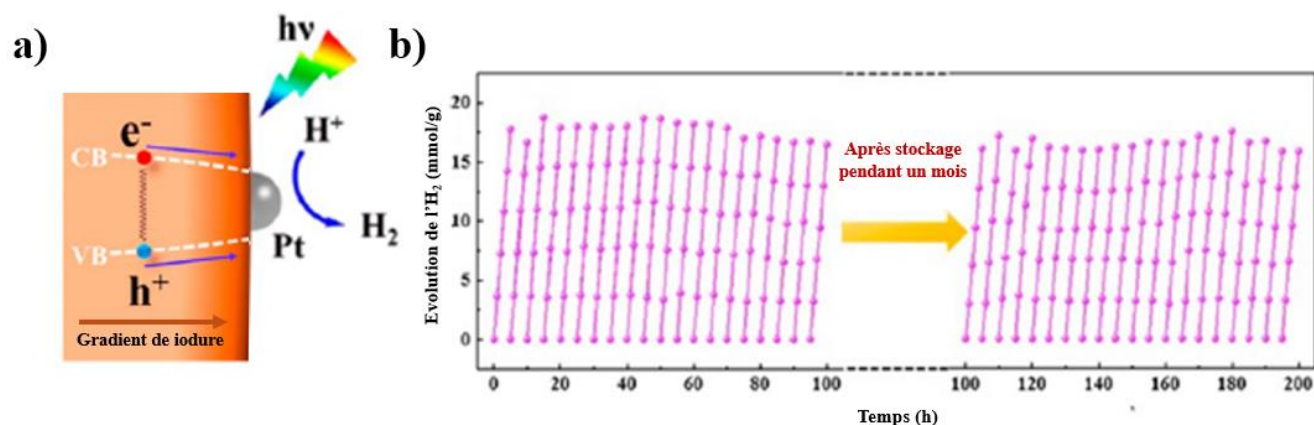


Figure I-27: (a) Le gradient d'halogénure concentre les charges à la surface, ce qui entraîne la production de niveaux élevés de H_2 . (b) Le catalyseur phosphorène- $MAPbI_3$ noir montre une production élevée durant 100 h d'éclairage, avec des performances maintenues après un mois de stockage.

l'efficacité du photon incident par rapport au courant incident (IPCE) ¹⁸⁶. À l'heure actuelle, un STH de 18,7 %, représente la meilleure valeur déclarée, parmi les systèmes de décomposition de l'eau, par des cellules photovoltaïques, à base de pérovskites aux halogénures ¹⁹⁸.

Pour ce qui est de l'amélioration des performances du PEC, à base de nanostructures ZnO , d'innombrables stratégies en termes de transfert et de séparation des porteurs de charge, ont été adoptés, comprenant les réactions chimiques surfaciques à la photoélectrode ¹⁹⁹, et la photostabilité ¹⁹².

Chapitre II: Techniques de dépôt, de simulation, et méthodes de caractérisations

II.1 Introduction

Le ZnO est connu pour son excellente stabilité chimique, énergie de liaison de l'exciton, ses propriétés pyrolytiques, piézoélectriques et opto-électroniques. Il est parmi les matériaux les plus étudiés de nos jours avec 6 019 987 publications scientifiques. En outre, la pérovskite inorganique CsPbBr₃ a été également étudiée, en raison de ses stabilités supérieures, thermiques, à l'humidité et à l'oxygène, en plus de ses prometteuses caractéristiques opto-électroniques (longueur de diffusion, absorption, rendement quantique...etc.).

Notre étude s'est portée sur l'élaboration d'un système ZnO hexagonale, de type wurtzite et de l'absorbeur CsPbBr₃, à diverses concentrations de dopants métalliques, et l'étude de son comportement du point de vue structural, microstructural et optique. Les paramètres les plus influents sur l'élaboration par voie chimique sont la température, et la concentration du matériau. Ces derniers ont été préalablement optimisés.

Dans ce travail de thèse, l'intérêt s'est porté sur des techniques de synthèse à faible coût, et à faible température de dépôt, pour l'élaboration du ZnO en couches minces, et en nanomatériaux, dopé par cation métallique (Al, Fe), et la synthèse des couches minces CsPbBr₃. Les procédés de dépôt employés et leurs processus seront décrits dans ce chapitre, en plus des mécanismes de formation des matériaux. Ensuite, seront décrites les techniques de caractérisations employées, pour l'étude des propriétés structurales, morphologiques et opto-électroniques, ainsi que le logiciel de simulation de la cellule solaire utilisé.

La synthèse des matériaux ZnO a été élaborée par électrodéposition, pour les nanomatériaux du AZO, et par pulvérisation chimique réactive, pour les couches minces du ZFO. Le revêtement par centrifugation a été exploité pour l'élaboration des pérovskites inorganiques CsPbBr₃.

II.2 Procédé de dépôt par pulvérisation chimique réactive « spray pyrolyse »

La pulvérisation chimique réactive, est une technique permettant d'obtenir des films d'oxydes denses et poreux, des revêtements céramiques et des poudres, et ce, depuis 1910²⁰⁰. Ce dispositif est largement utilisé, dans les domaines industriels, tels que la combustion (turbines à gaz, moteurs diesel, fusées, combustion dans les fours...etc.), les industries de transformation

(séchage par pulvérisation, refroidissement par évaporation, métallurgie en poudre), l'agriculture (pulvérisation des cultures), et d'autres applications en médecine et métrologie²⁰¹.

La technique présente l'avantage de produire des couches de très bonne qualité, par l'utilisation de divers substrats pouvant varier par leur géométrie et/ou interface. Ce procédé a été manœuvré dans notre projet de thèse, pour sa faible température et son coût économique.

II.2.1 Equipement de la technique

La pulvérisation chimique réactive a lieu par décomposition pyrolytique (endothermique), d'une solution aqueuse, contenant les sels du matériau désiré, sur des substrats préalablement préchauffés. Pour ce faire, il y a recombinaison des espèces constitutives du matériau, suivi d'un frittage, puis de la recristallisation des amas de cristallites donnant lieu à un film cohérent. Les autres sous-produits volatils, et le surplus du solvant, s'échappent en phase vapeur.

Le tableau II-1 représente les différents types d'atomiseurs, qui diffèrent par leur taux d'atomisation, vitesse initiale des gouttelettes, et taille des gouttelettes. Ce dernier paramètre dépend uniquement du niveau de la densité de charge du fluide.

Type d'atomiseur	Fonctionnement
Pneumatique	Utilisation de l'énergie d'un gaz comprimé, pour disperser le jet du liquide.
Ultrasonique	Utilisation de courtes longueurs d'ondes, nécessaire à l'atomisation fine.
Electrostatique	Exposition du liquide à un champ électrique élevé.

Tableau II-1: Types d'atomiseurs et leur fonctionnement.

L'équipement du procédé de pulvérisation chimique, est illustré dans la figure II-1. Ce dernier consiste en un atomiseur, une solution précurseur, une plaque chauffante et un régulateur de la température. La plaque chauffante, où sont déposés les substrats à chauffer, est équipée d'une résistance chauffante en serpent, munie d'un thermocouple en son centre, qui assure le contrôle de la température²⁰².

La génération pneumatique donne lieu à une taille de gouttelettes plus grande, et une distribution du diamètre plus large, en comparaison à la technique ultrasonique. Les pulvérisateurs produits par les atomiseurs à orifice ordinaire ont un angle de cône qui se situe généralement entre 5° et 15°²⁰¹. Cet angle dépend principalement de la viscosité, la densité, la

tension surfacique du liquide, et de la turbulence du jet émetteur ²⁰³. La technique de pulvérisation chimique réactive est souvent utilisée en configuration verticale, en raison de la

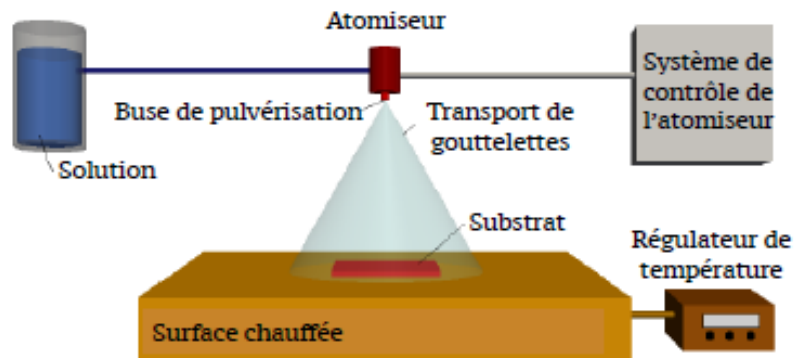


Figure II-1: Schéma général d'un procédé de dépôt par pyrolyse par pulvérisation.

vitesse relativement élevée entre le liquide à atomiser, et le gaz environnant. La taille des gouttelettes dépend également de la forme des orifices, et de la tension de surface du liquide²⁰¹.

II.2.2 Processus du dépôt

Au moment de l'impact avec la surface du substrat, la gouttelette liquide tend à s'aplatir sous forme de disque, dont la géométrie dépend du moment, et du volume de la gouttelette, mais aussi de la température du substrat, de l'équilibre d'énergie de surface dynamique, et des processus thermiques. La gouttelette pulvérisée atteignant la surface du substrat chaud, subit une décomposition pyrolytique endothermique, et forme un cristallin unique ou des amas de cristallites.

Il est important d'éviter la précipitation de la solution préparée, par l'ajout de solvant ou d'additifs, afin d'éviter la formation d'une croûte poreuse, et la formation de particules creuses, qui augmente la rugosité du film. Les précipitations sont dues à une évaporation rapide des solvants, et/ou une diffusion lente des solutés. L'évaporation du solvant pendant le transport, conduit à la diminution de la taille de la gouttelette, et au développement d'un gradient de concentration en son intérieur.

Le processus de la spray pyrolyse implique une réaction stimulée thermiquement, entre les amas d'atomes de différentes espèces chimiques. Concrètement, ce sont plusieurs processus qui sont

provoqués, soit séquentiellement, soit simultanément, lors de la formation du film, et sont comme suit ²⁰⁴:

- Atomisation de la solution précurseur.
- Transport des aérosols et évaporation des gouttelettes.
- Epanchage de la gouttelette sur le substrat.
- Séchage et décomposition du sel précurseur.

Lors du transport et de l'évaporation des aérosols, divers forces majeures interviennent, à savoir ; la force thermo-phorétique, qui dépend du gradient thermique, dans l'environnement de transport. C'est une force retardatrice de la vitesse des gouttelettes, proche du substrat chauffé ; la force gravitationnelle, qui dépend de la masse de la gouttelette mobile ; la force Stokes ou de freinage est causée par le frottement entre la gouttelette et les molécules d'air, et dépend de la vitesse et de la taille des gouttelettes ²⁰⁵.

Le séchage et la décomposition du sel précurseur dépend essentiellement de la température du substrat, qui doit être systématiquement contrôlée, pour atteindre les taux souhaités de transfert de chaleur et de masse ²⁰¹.

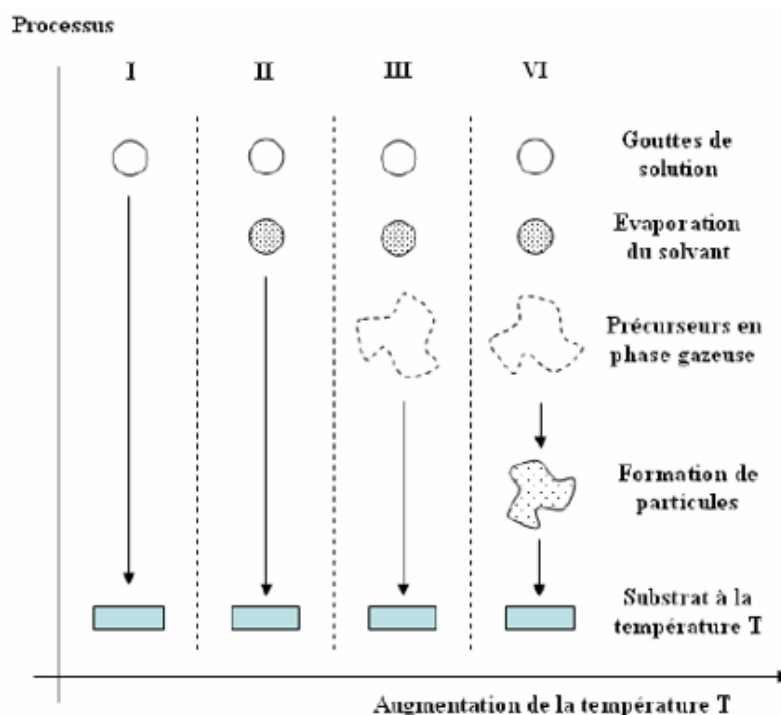


Figure II-2: Les différents processus intervenant en spray CVD, en fonction de la température de dépôt.

La figure II-2 représente le modèle de croissance du film, selon Viguie and Spitz ²⁰⁶, en se basant sur les différents processus déterminant de la trajectoire, et de la décomposition des

aérosols, sur les substrats préchauffés. En comparaison avec le processus VI, le dépôt chimique en phase vapeur, représenté par le processus III, donne lieu à des films cohérents, denses et adhérents, et est dû à l'adsorption du précurseur gazeux, et à sa diffusion sur le substrat chauffé. Les particules solides déposés au-dessus des substrats, donne lieu à des films poreux, et non-adhérents. Néanmoins, cette poudre peut être directement collectée, en phase gazeuse, pour la production de particules ultrafines ⁴⁰.

II.2.3 Mécanisme de formation de la couche mince

La formation d'une couche mince résulte d'un développement à partir de la vapeur des gouttelettes, passant très près du substrat chaud, sous forme de dépôt chimique en phase vapeur, sur des substrats. Les atomes de vapeur pénétrant sur un substrat, perdent leur énergie cinétique, et sont adsorbés à la surface, sous forme d'ad-atomes. Le mouvement de ces ad-atomes dépend de nombreuses conditions, en particulier de l'énergie des atomes de vapeur, des énergies d'adsorption et d'activation de la désorption, de la topographie, ainsi que de la nature chimique, et de la température du substrat.

L'organisation des atomes sur la surface se produit par l'adsorption des atomes, puis leur diffusion sur la surface, et ce, par agrégation d'atomes singuliers, suivi d'une nucléation à partir du noyau de cristal, de la croissance des espèces, ensuite leur coalescence, afin de pouvoir former un film homogène.

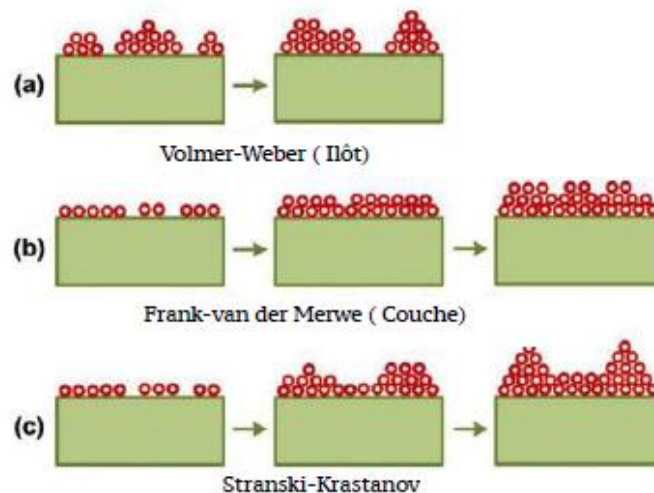


Figure II-3: Différents mécanismes de croissance des couches minces : (a) le modèle de croissance des îlots. (b) le modèle couche par couche. (c) le modèle de croissance mixte.

La nucléation a lieu lorsque les particules atomiques sont assez proches les uns des autres, à une température inférieure au point de fusion, de sorte qu'un arrangement ordonné de ces atomes, est énergétiquement préféré. Les espèces adsorbées se développent dans des sites favorables, en créant des amas ou des clusters. A une certaine taille d'îlots, ces derniers atteignent le seuil de nucléation, où ils y sont thermodynamiquement stables. L'interaction entre le volume et l'énergie de surface définit une taille critique, au-dessus de laquelle, la croissance régulière commence ²⁰⁷.

Les étapes de nucléation et de croissance dépendent de la surface du substrat et des paramètres thermodynamiques du dépôt, et peut être de trois types : Îlot, également appelé Volmer-Weber ; couche, également appelé Frank-van der Merwe ; ou de type mixte, également appelé Stranski-Krastanov. Les mécanismes de croissance sont représentés dans la figure II-3 ²⁰⁸.

II.2.4 Paramètres du dépôt

Plusieurs paramètres influent sur les propriétés physico-chimiques des matériaux, tels que l'épaisseur, la taille des cristallites, la texture, la porosité et la rugosité. Il est donc primordial d'optimiser, avant toute synthèse chimique, la température du substrat, la composition du réactif de départ, l'angle d'incidence de la pulvérisation, l'humidité ambiante, la concentration des impuretés et leur type, le débit du gaz et de la solution, et la distance entre la buse et le substrat ²⁰⁹.

La température du substrat est l'élément le plus critique dans la technique de pulvérisation chimique réactive. Cela impacte la rugosité de surface, et la fissuration du matériau synthétisé ²⁰⁴. Ensuite vient la composition du réactif, à savoir le type de solvant, le précurseur utilisé ainsi que les additifs. Ces paramètres ont un effet sur le débit optimal de la solution, ainsi que la concentration maximale du précurseur, et donc, sur le comportement d'épandage des gouttelettes sur le substrat ²⁰⁴. Il est recommandé d'utiliser des solvants dont le point d'ébullition est élevé, afin de ralentir l'évaporation du solvant, et empêcher la formation de particules, comme relaté dans le process VI, de la figure II-2.

Un débit faible de la solution à pulvériser donne lieu à des films plus dense, et à moindre agglomérats. Ce dernier paramètre est directement corrélé à la distance, entre la buse et le substrat. Plus la distance est courte, plus important est le flux de masse de pulvérisation, et plus la surface recouverte est faible ²⁰⁴.

II.3 Procédé de dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition apparaît comme une méthode de synthèse de choix, pour les films minces semi-conducteurs et les nanostructures, en particulier les chalcogènes et les oxydes. Son utilisation peut être sur différentes formes et types de substrats et, par conséquent, peut conduire à différentes tailles et formes de matériaux d'oxydes. Cette technique présente plusieurs avantages, tels qu'un processus simple et peu coûteux, un traitement à basse température, une contrôlabilité de l'épaisseur, et facilité du dopage in-situ des impuretés désirées, dans le réseau hôte ²¹⁰.

Dans le domaine de l'industrie, l'électrodéposition est également connue dans la synthèse de métaux et d'alliages métalliques, avec un large éventail d'applications, à partir de traitements sur de larges surfaces, à différentes formes morphologiques, de la galvanoplastie d'oxyde de métal, à des industries électroniques plus avancées, comme le dépôt de cuivre sur les puces, et sur des têtes magnétiques etc....

II.3.1 Equipement de la technique

L'électrodéposition est une technique électrochimique s'opérant dans des bains de galvanoplastie traditionnels, et est dépendante de l'alimentation utilisée pour son fonctionnement. Cette technique peut être de deux types, comme illustré dans le tableau II-2 ²¹¹.

Type d'électrodéposition	Fonctionnement
Potentiostatique	A potentiel contrôlé
Galvanostatique	A courant contrôlé

Tableau II-2: Types d'électrodéposition et leur fonctionnement.

Les techniques potentiostatiques sont généralement préférées, en raison de leur contrôle minutieux du processus de dépôt, par rapport à l'application d'un courant continu ou pulsé. Dans cette classe, une cellule conventionnelle à trois électrodes est souvent utilisée, et le potentiel de l'électrode de travail est maintenu constant, par rapport à l'électrode de référence, comme schématisé dans la figure II-4 ²¹¹.

L'électrolyse comprend le sel métallique approprié au matériau, qui se traduit par leurs ions métalliques. Des additifs peuvent être ajoutés, afin d'améliorer la qualité de l'électro-dépôt, son

adhérence, et son uniformité. La polarisation des électrodes par une source externe de tension ou de courant, provoque la migration des ions métalliques vers le substrat, qui sont neutralisés, par les électrons fournis par la cathode, où ils sont déposés sous forme de métal, selon la réaction {14} d'oxydo-réduction :



Où M désigne l'élément métallique, et n est le nombre d'oxydation.

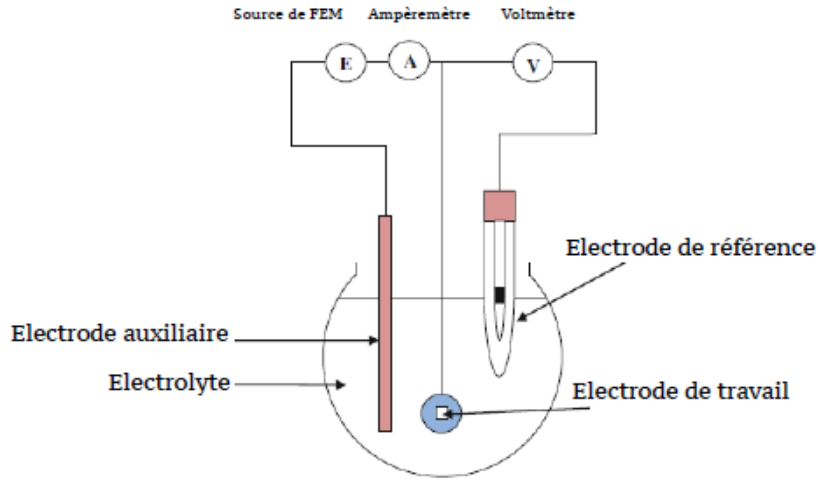


Figure II-4: Image schématique des trois électrodes conventionnelles.

Des solutions ioniques peuvent aussi être utilisées, pour le dépôt de matériaux nanostructurés.

Le tableau II-3 résume les électrodes de références les plus couramment utilisées, dans les expériences électrochimiques, leurs demi-réactions, ainsi que leurs potentiels²¹¹.

Electrode de Référence	Demi-réaction	Potentiel (V Vs. SHE) à 25°C
Electrode d'hydrogène		
Electrode standard d'hydrogène, Pt/H ₂	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0
Electrode Calomel or mercure / chlorure de mercure		
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (0,1M)	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(liq)} + 2Cl$	0,3337
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (1M)	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(liq)} + 2Cl$	0,2801
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (3,5M)	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(liq)} + 2Cl$	0,250
SCE (calomel saturé)	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \leftrightarrow 2Hg_{(liq)} + 2Cl$	0,244
Electrode d'argent / Chlorure d'argent		
Ag/AgCl, KCl (0,1M)	$AgCl(s) + e^- \leftrightarrow Ag(s) + Cl$	0,2881
Ag/AgCl, KCl (3M)	$AgCl(s) + e^- \leftrightarrow Ag(s) + Cl$	0,210

Ag/AgCl, KCl (3,5M)	$AgCl(s) + e^- \leftrightarrow Ag(s) + Cl$	0,205
Ag/AgCl, KCl (saturé)	$AgCl(s) + e^- \leftrightarrow Ag(s) + Cl$	0,197

Tableau II-3: Les électrodes de référence les plus courantes et leurs potentiels.

Après l'application d'une perturbation instantanée sous forme de courant ou de potentiel. Les techniques transitoires peuvent être appliquées, pour surveiller la réponse temporelle du système électrochimique, telles que²¹²:

- la voltampérométrie cyclique, pour l'étude du processus électrochimique.
- la technique d'interruption du courant, pour la détermination de la chute ohmique (iR_c).
- les techniques de potentiel et de pas de courants, pour l'étude de nucléation.

En voltampérométrie cyclique, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

II.3.2 Processus du dépôt

L'électrodéposition est le dépôt d'une substance par suite d'un électrolyte, donnant lieu à une double couche, déposée sur un substrat électriquement actif. L'électrolyse est le résultat du passage d'un courant, régi par les lois de Faraday, qui stipule que²¹⁰:

- l'ampleur du changement chimique produit, est proportionnelle à la quantité d'électricité passée au travers le système.
- le poids équivalent chimique, est proportionnel aux masses des différentes espèces déposées ou dissoutes, à partir des électrodes, par la même quantité d'électricité.

Lorsqu'un courant traverse l'électrolyte, les cations et anions migrent respectivement, vers la cathode, et l'anode, où ils y sont déposés, après un transfert de charge, conduisant à un nuage de charge près des électrodes. La décharge des ions a lieu dans la double couche, près de l'électrode, résultant en l'électrodéposition, comme schématisé dans la figure II-5. Les différents facteurs influant le transport des ions, vers la région appauvrie sont : la diffusion due au gradient de concentration, la migration due au champ électrique appliqué, et les courants de convection dans l'électrolyte. Dans des processus industriels, et à haute température, c'est la diffusion qui est le paramètre le plus important²¹⁰.

La figure II-5 schématise les différents processus se produisant dans l'électrolyte, près de l'électrode et à l'électrode, à une distance du substrat, allant de 1 Å à 1000 Å, lors d'un électro-dépôt ²¹².

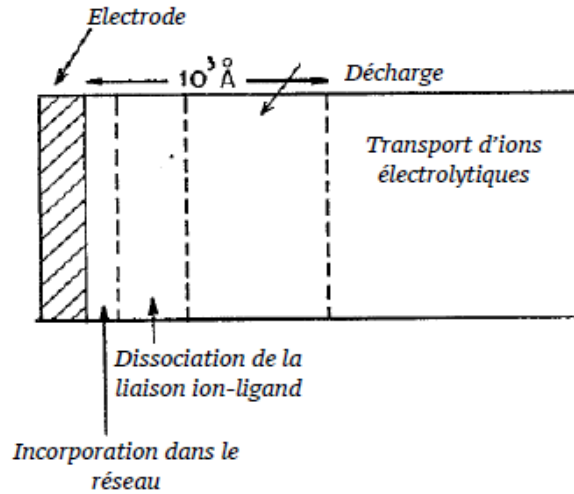


Figure II-5: Les régions approximatives dans lesquelles se produisent divers stades de transport des ions menant à l'électrodéposition.

La dépendance temporelle du potentiel de l'électrode, peut s'écrire comme suit :

$$E = \frac{E_{cellule} R_{ox} i(t)}{d(t)} = \frac{E_{cellule} R_{ox} i_0 \exp(-\frac{t}{\tau})}{d(t)} \quad \{15\}$$

Où $E_{cellule}$ est la tension totale appliquée à travers la cellule, R_{ox} est la résistance du film d'oxyde, et $d(t)$ est son épaisseur au temps t . L'épaisseur du film aura tendance à saturer, quand la chute potentielle à travers l'oxyde, est égale à la tension appliquée $E_{cellule}$.

II.3.3 Mécanisme de formation des nanomatériaux

La croissance d'un électro-dépôt à partir d'un électrolyte, implique une transformation de phase des espèces ioniques présentes dans la solution, à une phase solide sur l'électrode, à travers l'effet cumulatif du transport ionique, de la décharge, de la nucléation, et de la croissance²¹².

La figure II-6 représente les différents mécanismes d'une électrodéposition, et comprennent ²¹² :

- le transport des ions dans l'électrolyte en vrac, vers l'interface.
- la décharge des ions atteignant la surface de l'électrode, donnant lieu à des adatoms.

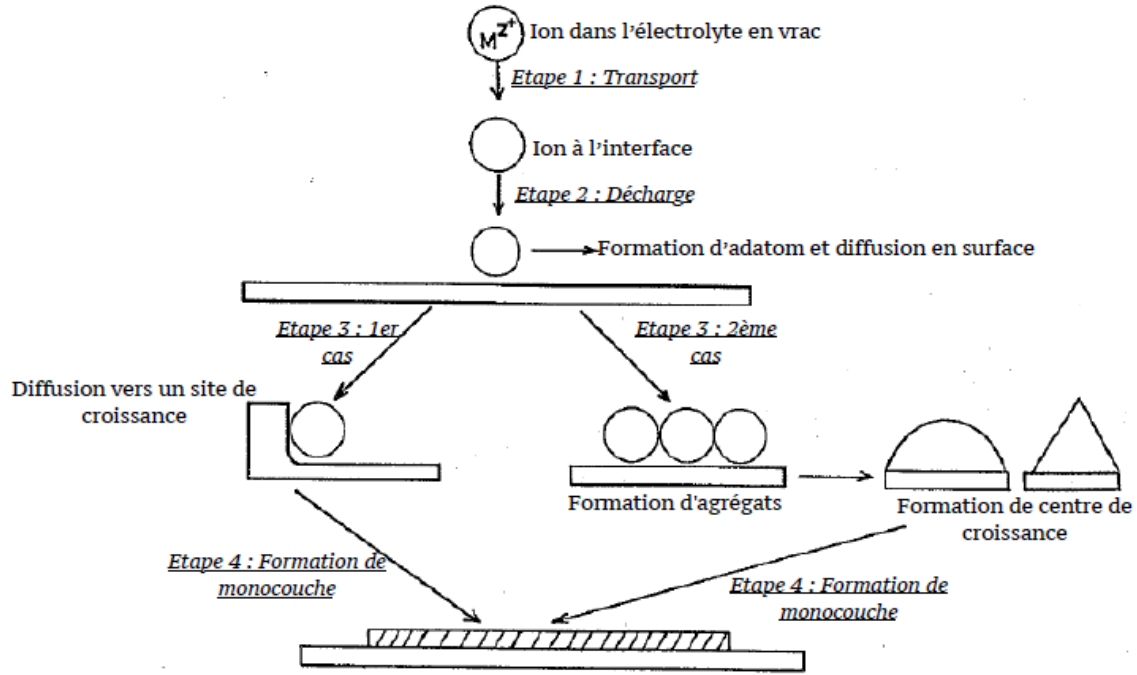


Figure II-6: Représentation schématique des étapes du processus d'électrodéposition.

- la nucléation et la croissance assistées par la diffusion en surface, donnant lieu à la formation de clusters, et de noyaux critiques.
- la formation de la monocouche, et la croissance du film final de l'électro-dépôt.

II.3.4 Paramètres du dépôt

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent d'un certain nombre de paramètres, telles que les électrodes utilisées, les concentrations ioniques, le taux d'agitation, la valeur du pH, la nature du substrat, la température, le temps et la tension de dépôt ²¹³. Les solutions aqueuses et non-aqueuses permettent des températures de croissance, variant respectivement de la température ambiante, à 85°C, jusqu'à 170°C, en cas d'utilisation de solvants, comme l'éthylène glycol et le diméthylsulfonate (DMSO) ²¹³. La température du bain contrôle la vitesse de diffusion des ions, et les courants de convection dans le bain ²¹⁴.

La densité de courant est définie comme le courant total, divisé par la surface de l'électrode. C'est un paramètre déterminant de la nature globale du dépôt, en particulier, de sa microstructure, de l'efficacité du dépôt, et du taux de dépôt. La forme de l'électrode joue donc un rôle essentiel, sur l'uniformité des films déposés ²¹⁰.

Les caractéristiques du bain, à savoir l'électrolyte, le type de procédé, cathodique ou anodique, et la nature des précurseurs utilisés, influent sur les propriétés structurales et physiques de l'électro-dépôt. La conductivité des électrolytes, résulte en l'uniformité du dépôt ²¹⁰. Cette dernière dépend de la concentration, et de la mobilité des ions composants. Plus celle-ci est conductrice, plus il y a compensation des effets de bords, en raison de sa capacité rapide à déplacer plus d'ions, à travers la surface.

La contre-électrode utilisée, sert à compléter le circuit électrique, et peut aussi servir à reconstituer l'électrolyte, avec l'ion à déposer. L'agitation est nécessaire pour éviter la surtension de la concentration, due aux courants de convection dans le bain.

Les tensions de croissance approximatives des différentes phases des matériaux, peuvent être estimées, par la courbe de courant-tension (IV) initiale de l'électrolyte, ou par le voltammogramme. Avec ces informations, les tensions de croissance, peuvent être optimisées, pour produire des couches avec les propriétés souhaitées.

II.4 Procédé de dépôt par revêtement par centrifugation

La technique de revêtement par centrifugation est largement utilisée, dans les domaines de la science des matériaux, dans l'opto-électronique et la biologie, en raison de sa simplicité, sa reproductivité, et de sa capacité à produire des films minces uniformes et homogènes, avec des épaisseurs et morphologies contrôlées, sur des substrats de divers formes et tailles. Dans cette technique, la chimie de la dissolution et de la dispersion, ainsi que les processus de formation de la couche mince, sont cruciales pour obtenir des films minces de haute qualité.

II.4.1 Equipement de la technique

La technique de revêtement par centrifugation est un procédé qui implique l'étalement d'une solution, sur un substrat plat fixé sur un monteur, et maintenu en rotation autour d'un axe horizontal, à une vitesse spécifique, grâce à la force centrifuge. Cette dernière constitue l'élément clé d'une propagation homogène du film, déposé sur le substrat. Pour ce faire, la solution est pipetée au centre du substrat, et accélérée jusqu'à ce que la couche devienne homogène. Ensuite, elle est thermiquement recuite pour éliminer tout solvant résiduel.

L'équipement utilisé pour le procédé de dépôt est représenté dans la figure II-7, et comprend un générateur pour l'alimentation, un moteur qui permet de faire tourner le substrat, à des vitesses allant de 0 tr/min à 4000 tr/min, une burette pour déposer une petite quantité de la solution préparée au préalable, au centre du substrat, ainsi qu'une plaque chauffante, pour sécher les couches minces. Le film final consiste en plusieurs couches déposées, à une vitesse constante, et séchées de manière systématique. Pour minimiser les turbulences aléatoires et l'humidité ambiante, un couvercle d'échappement est souvent utilisé. D'autres éléments clés de l'équipement comprennent des pompes à vide pour les substrats, ainsi que des fours ou des séchoirs, pour faciliter la recuisson de la solution déposée.

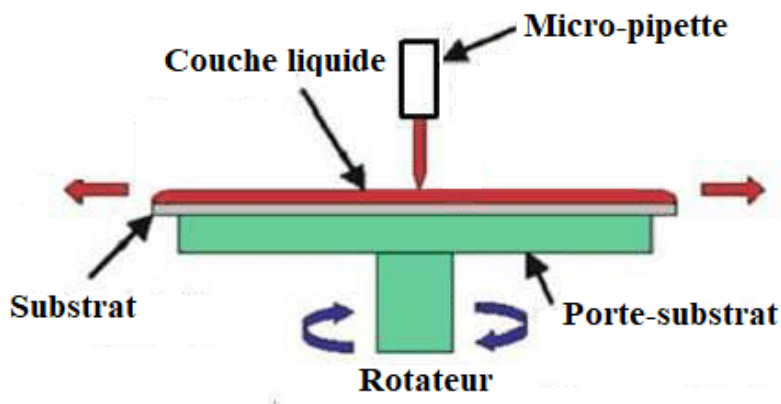


Figure II-7: Schéma de la technique de revêtement par centrifugation.

II.4.2 Processus du dépôt

La synthèse par revêtement par centrifugation, implique plusieurs processus, résumés dans la figure II-8. Tout d'abord, le solvant est distribué, sous forme de gouttelettes, statiquement ou dynamiquement, en cas de rotation à faible vitesse²¹⁵. La densité surfacique du liquide déposé, dépend de la viscosité, et de l'interface couverte. Le substrat est ensuite accéléré et commence à tourner, ce qui provoque l'expulsion ou l'écoulement du liquide, à l'extérieur du substrat. La rotation résulte en la formation d'un film mince, où la traînée de cisaillement visqueuse, équilibre les accélérations rotationnelles.

Le processus schématisé dans la figure II-8.c, consiste en la rotation constante à grande vitesse, permettant l'uniformité de l'épaisseur du film. Les vitesses de rotation typiques, dépendent des propriétés du fluide et des substrats, et peuvent varier entre 1500 tr/min et 6000 tr/min²¹⁶, pour

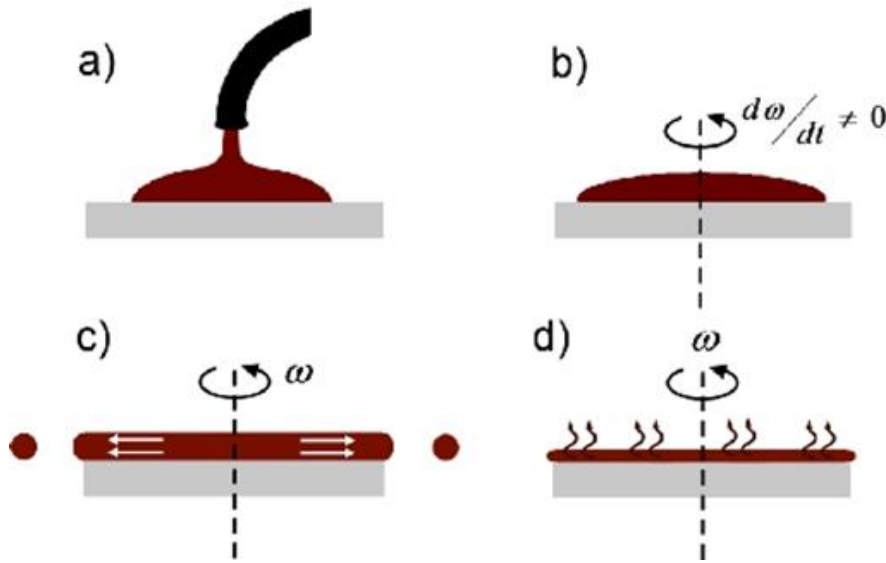


Figure II-8: Processus impliqués dans le dépôt par revêtement par centrifugation.

une durée de 10 secondes, à plusieurs minutes. Ces deux paramètres définissent l'épaisseur du film ¹⁵, où l'écoulement visqueux est le processus dominant ²¹⁶. Enfin, le solvant est évaporé à basse température, favorisant la densification de films plus stables. L'épaisseur finale du revêtement dépend étroitement de la vitesse de rotation, de la viscosité et de sa relation avec le taux d'évaporation. L'évaporation du solvant résulte en l'augmentation de la viscosité de la solution résultante, donnant lieu à un revêtement ou gel, selon Meyerhofer et al. ²¹⁷.

II.4.3 Mécanisme de formation des couches minces

Les atomes nécessaires à la formation d'une couche mince, proviennent de la dissolution de la matière première, dans le solvant approprié. Le processus de formation de la couche mince implique plusieurs mécanismes, notamment l'adsorption, la diffusion et la nucléation. Au début du processus, les atomes des précurseurs utilisés, se dissolvent dans le solvant approprié. Lorsque cette solution est placée sur le substrat, et que la centrifugation commence, les adatoms commencent à se déposer sur le substrat, et à interagir à l'interface.

L'adsorption permet aux adatoms de se lier à la surface du substrat. Cela est généralement suivi par la diffusion, où les adatoms se déplacent sur la surface du substrat, jusqu'à ce qu'ils atteignent une position stable. Celle-ci peut être contrôlée par des facteurs tels que la température, la concentration de la solution, et la nature du substrat. La nucléation est un autre mécanisme important dans la formation de la couche mince. Lorsque suffisamment d'adatoms

se sont déposés sur la surface du substrat, ils peuvent commencer à former des noyaux, qui deviendront les premiers cristaux. Ces noyaux continuent à se développer, résultant en la formation d'une couche mince continue.

L'épaisseur final du film dépend des propriétés du fluide (viscosité, tension superficielle), ainsi que des trois principaux paramètres de dépôt (vitesse de rotation, accélération et échappement des fumées)¹⁵. Il est essentiel de préchauffer le film synthétisé, afin d'éviter la formation de défauts, tels que les comètes, les stries, les mandarins²¹⁶.

II.4.4 Paramètres du dépôt

La technique de revêtement par centrifugation dépend de plusieurs paramètres qui impactent la morphologie et les propriétés physiques du film final. Les facteurs les plus influents sont la vitesse de rotation, l'accélération et l'échappement des fumées ²¹⁸.

La vitesse de rotation fournit une force radiale au liquide déposé, ce qui facilite la dispersion de celle-ci, au-dessus du substrat. Cela influe également sur la turbulence de l'air environnant ¹⁵. Quant à l'évacuation des fumées ou le taux de séchage, c'est étroitement lié aux propriétés du fluide, de l'air environnant, incluant le débit d'air et la turbulence associée ²¹⁶. Pour une meilleure uniformité de la couche, il est recommandé d'utiliser une vitesse de séchage faible, en raison de la viscosité quasi-constante sur le substrat.

Les propriétés intrinsèques à la solution, telles que la concentration du solvant ²¹⁵, la tension superficielle, la viscosité ²¹⁹, ainsi que la température, l'humidité de l'air et la turbulence sont également des paramètres importants, pour assurer un dépôt uniforme et de qualité.

II.5 Méthodes de caractérisations

En raison des diverses compositions et propriétés physico-chimiques des matériaux ZnO et CsPbBr₃, élaborés dans le cadre de ce travail, une panoplie de techniques d'analyses, structurales, morphologique, électroniques et opto-électronique ont été employé, à savoir la diffraction aux rayons X, la voltammétrie cyclique, le Raman, la spectrophotométrie UV-Vis, et la photoluminescence, afin d'étudier les corrélations entre la nature des couches et leurs propriétés.

Les principales informations recherchées dans notre étude sont :

- la structure du matériau et les paramètres structuraux (paramètres de maille, densité des dislocations, contrainte du réseau, orientation préférentielle, volume de la maille, la taille des cristallites).
- la morphologie du matériau, la distribution surfacique des matériaux à l'échelle nanométrique, les dimensions des nanomatériaux, la forme des grains, et la rugosité de surface.
- l'énergie du gap, la transmittance, l'absorbance et la photoluminescence du matériau.
- les niveaux de défauts du matériau, types de liaisons des matériaux et les vibrations caractéristiques du réseau cristallin.

II.5.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique a été suggérée en 1977, par Kohl et Bard. C'est une technique électrochimique, dans laquelle est enregistré la réponse en courant, occasionnée par la variation continue du potentiel de l'électrode de travail, où se produit la réaction électrochimique étudiée. La réponse du courant d'un système électrochimique est surveillée, par l'application d'un balayage de potentiel triangulaire. Cette réponse est la somme d'un courant faradique, dû au transfert depuis/vers l'électrode, des électrons impliqués dans les réactions d'oxydo-réduction et d'un courant capacitif, dû à la charge de l'électrode ²¹².

Les voltammogrammes peuvent être de deux types, réversibles ou irréversibles, comme illustré dans la figure III-9. Dans le premier cas, les voltammogrammes sont marqués par des pics de courant, dans les directions à balayage cathodique et anodique, tandis que dans le cas d'un processus irréversible, il y a absence de balayage cathodique.

L'expérience nécessite un générateur, un potentiostat et un système d'acquisition de données. Le générateur module la sortie du potentiostat, de sorte à appliquer une rampe linéaire cyclique, avec une pente souhaitable, et moduler le potentiel de travail, entre deux limites de tension ²¹². Le potentiel est varié, à vitesse constante, de façon répétée, entre deux bornes, appelées « potentiels d'inversion » ²²⁰. Ce dernier est mesuré entre l'électrode de référence, et l'électrode de travail, et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode, comme schématisé dans la figure II-4.

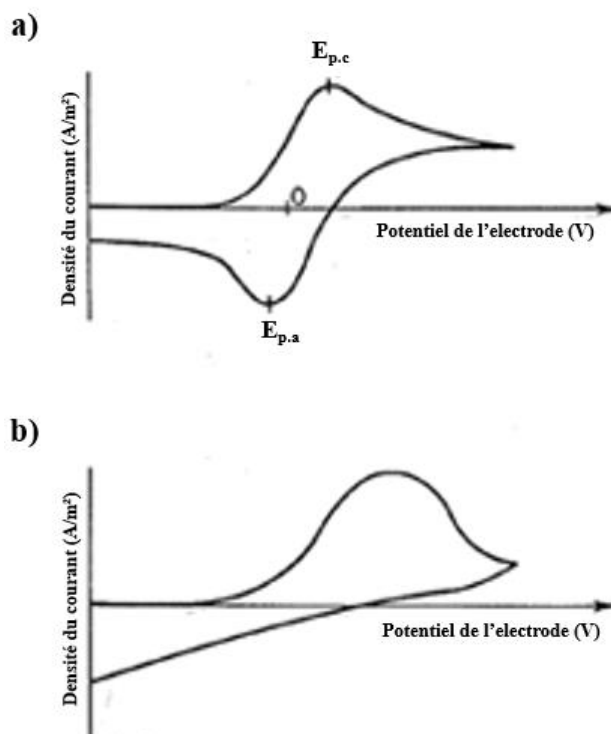


Figure II-9: Un voltammogramme cyclique représentatif pour : (a) le processus réversible. (b) le processus irréversible.

Le courant augmente lorsque le potentiel dépasse le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration en analyte, près de la surface de l'électrode diminue. Pour le sens de balayage de potentiel inversé, ce dernier atteint une valeur, où le produit formé lors du balayage précédent, est réoxydé, et un courant de signe opposé est observé.

Cette technique d'électro-analyse, permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés, d'étudier les réactions chimiques de ces composés, et d'étudier la réversibilité d'un transfert électronique ²²⁰.

II.5.2 Diffraction aux rayons X (XRD)

La diffraction aux rayons X est une technique non destructive, permettant la détermination de la structure d'un matériau, l'identification des phases cristallines présentes, et la mesure des propriétés structurales, tels que la contrainte du réseau, la taille des cristallins, l'épitaxie, l'orientation préférentielle, la cristallinité, et les défauts présents dans le matériau ²²¹. La DRX schématisée dans la figure II-10, offre une précision inégalée, dans la mesure des espacements atomiques. Cette technique permet également d'obtenir des informations structurales

détaillées, sur les adsorbats moléculaires ordonnés, ou sur les arrangements atomiques aux interfaces.

Son principe est basé sur l'interaction d'ondes électromagnétiques monochromatiques à rayons X, avec un réseau d'atomes, comme illustré dans la figure III-8. En raison du rayonnement incident, les électrons présents dans l'échantillon, réémettent des ondes secondaires de rayons X, sans perte d'énergie cinétique. Ces ondes secondaires, interagissent entre elles, par des processus d'interférence²²¹. Afin d'avoir des interférences constructives, des plans atomiques dans le cristal, avec un espacement d_{hkl} , la loi de Bragg²²² doit être affirmée, ce qui permettra l'observation d'un pic de diffraction par le détecteur, avec :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad \{16\}$$

Pour que la diffraction soit observée, le détecteur doit être positionné de manière que l'angle de diffraction, soit de $2\theta_{hkl}$, et le cristal doit être orienté, de sorte que la normale au plan diffractant, soit coplanaire avec les rayons X incidents et diffractés, et que l'angle entre le plan diffractant et les rayons X incidents, soit égal à l'angle de Bragg θ_{hkl} , exprimé dans l'équation {16}.

Les mesures dans ce projet de thèse ont été effectuées, par les diffractomètres D-5000 Siemens, RIGAKU Ultima IV et Bruker, en utilisant une source de rayonnement, Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), en configuration de Bragg-Brentano, à des angles 2θ , de 30° à 70° . L'intensité diffractée est mesurée en fonction de 2θ , et de l'orientation du spécimen, ce qui donne le modèle de diffraction. Les diffractogrammes ont été analysés, et comparés avec les modèles de référence à l'aide du logiciel X'pert High Score Plus.

Les principaux paramètres pouvant être extraits, des données de diffraction aux rayons X, sont la taille des cristallites²²³, la contrainte du réseau, et la densité des dislocations. Ces derniers sont systématiquement étudiés dans le cadre de ce travail, selon les équations {17}, {18} et {19} :

$$D = \frac{0,9*\lambda}{FWHM*\cos\theta} \quad \{17\}$$

$$\varepsilon = \frac{FWHM}{4*\tan\theta} \quad \{18\}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \{19\}$$

Où FWHM représente la largeur à mi-hauteur du pic, et θ est l'angle du faisceau de diffraction aux rayons X.

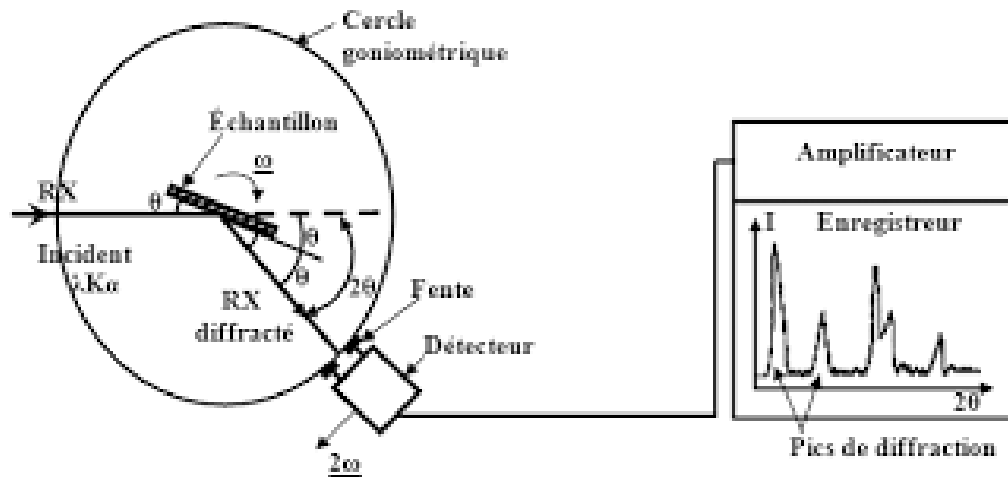


Figure II-10: Schéma du principe de diffraction aux rayons X.

II.5.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, consiste en la réalisation des images de surface, d'un matériau solide, pour des échelles allant de la loupe (x10), à celle du microscope électronique en transmission (MET) (x500.000 ou plus), avec une résolution de l'ordre du nanomètre ²²¹. L'interaction entre les atomes de l'échantillon, et le faisceau d'électrons focalisé, provoque la formation d'électrons secondaires de basse énergie, qui sont amplifiés par un détecteur d'électrons secondaires, puis convertis en signaux électriques, ce qui permettra de remonter à la composition de la surface, et sa topographie ²²¹, à travers deux modes de collection des électrons :

- La rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, sensible à la chimie du matériau. Plus le numéro atomique d'un matériau est élevé, plus il est probable que la rétrodiffusion se produise.

- L'émission d'électrons secondaires de faible énergie, typiquement inférieure à 50 eV, provenant des atomes de la surface de l'échantillon, sensible à la topographie de l'échantillon.

La plupart des électrons secondaires émis, sont produits dans les premiers nanomètres de la surface. Les électrons secondaires, produits plus profondément dans le matériau, subissent d'autres collisions inélastiques, qui abaissent leur énergie, et les piègent à l'intérieur du solide.

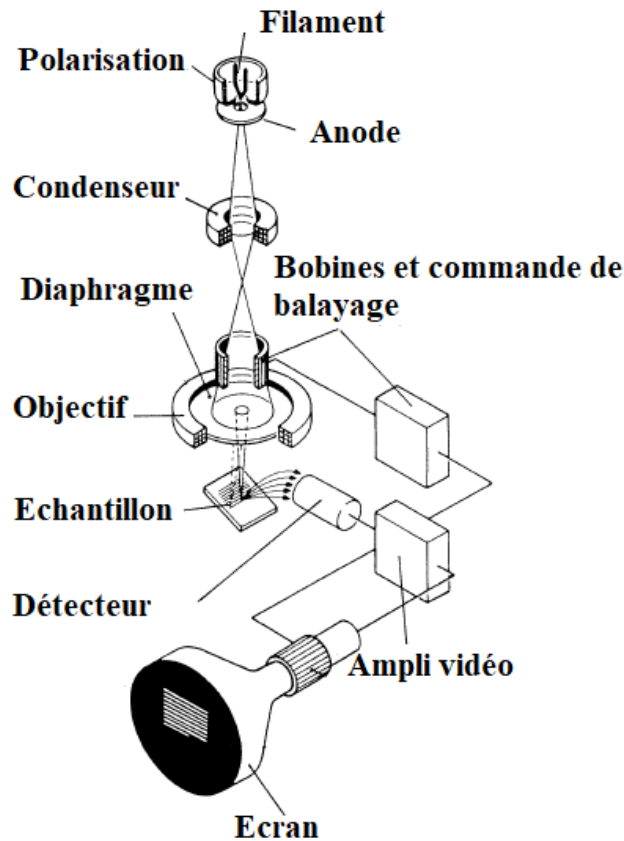


Figure II-11: Schéma du principe du microscope électronique à balayage.

Les composants du MEB sont relatés dans la figure II-11, et comprennent :

- Un faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons, dont l'énergie peut être modulée de quelques centaines d'eV, à 30 keV.
- Un circuit de pompage pour le vide secondaire, nécessaire à l'échantillon.
- Des détecteurs des différents signaux, émis par l'échantillon.
- Des lentilles électromagnétiques, qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons, sur l'échantillon, à savoir, la lentille « condenseur », qui focalise le faisceau d'électrons, sur un diaphragme, et la lentille « objectif », qui refocalise ce faisceau sur l'échantillon.
- Des bobines de déflexion, qui permettent le balayage du faisceau, sur la surface de l'échantillon.
- Une chambre sous vide, pour l'échantillon.

Les échantillons synthétisés dans cette thèse ont été caractérisés, par le microscope électronique à balayage, Quanta-200-FEI, à une tension d'accélération de 30 kV.

Les clichés expérimentaux sont ensuite analysés, par le logiciel d'analyse « Image J », qui

permet de remonter au nombre de particules, en fonction de leur taille, sous forme d'histogramme, ainsi que de recourir à la distribution surfacique des nanomatériaux. Ces informations permettent de remonter à la distribution du diamètre, de la longueur, et de la surface des particules, présentes dans chaque matériau.

II.5.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie moléculaire Raman, consiste en l'interaction de la lumière, avec les liaisons chimiques du matériau à étudier. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition de la matière, les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins, et les structures moléculaires, à travers le processus de diffusion inélastique de la lumière, dont l'énergie est modifiée par les transitions vibrationnelles ²²¹. Les spectres Raman sont des spectres d'émission excités, par un rayonnement monochromatique, dans la région ultraviolette, visible ou infrarouge, et sont dus à la modulation de la lumière incidente, par des vibrations moléculaires.

Lors de l'illumination d'un échantillon par une source monochromatique, la lumière dispersée est analysée par un spectromètre, comme illustré dans la figure II-12. Les spectres Raman observés, sont le déplacement en fréquence des photons inélastiques émis, par rapport aux photons incidents, ce qui correspond à l'écart en énergie, entre les niveaux vibrationnels de la molécule étudiée ²²¹.

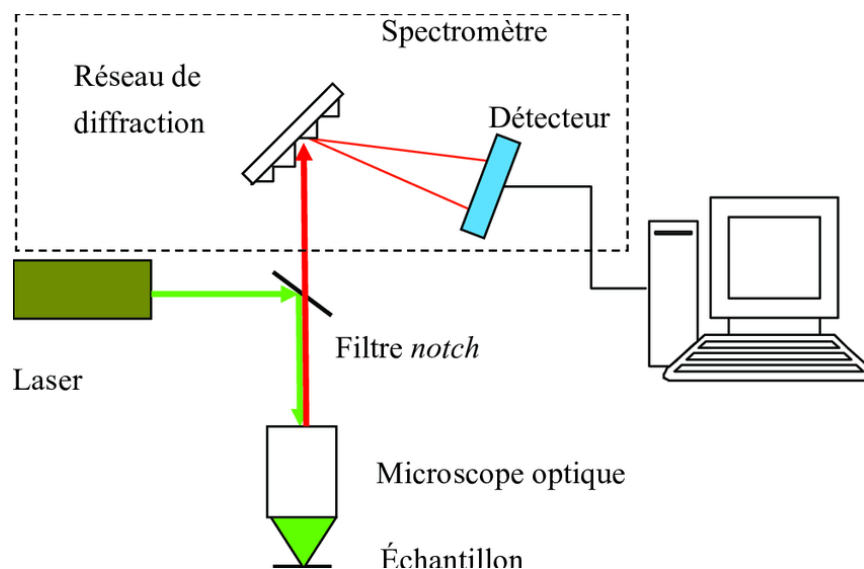


Figure II-12: Schéma du principe du spectroscopie Raman.

Typiquement, un échantillon est éclairé, par un faisceau laser. Le rayonnement électromagnétique du spot éclairé est collecté, avec une lentille, et envoyé à travers un monochromateur. Le rayonnement diffusé correspondant à la raie laser (diffusion de Rayleigh), est filtré par un filtre passe-bord, un filtre passe-bande, ou un filtre coupe-bande, tandis que le reste de la lumière collectée est dispersé sur un détecteur²²¹.

La formule utilisée pour convertir la longueur d'onde recueillie en décalage Raman est comme suit :

$$\Delta w(cm^{-1}) = (\frac{10^7}{\lambda_0(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_1(nm)}) \quad \{20\}$$

où Δw est le décalage Raman, λ_0 la longueur d'onde d'excitation, et λ_1 le spectre de l'excitation Raman.

L'appareillage est constitué de :

- Laser d'une puissance maximale, de 110 mW. L'intensité du laser est accessible, en modifiant les filtres de densité optique.
- Objectif confocal, permettant la focalisation du laser, sur la surface à analyser.
- Un microscope avec des objectifs allant de x5 à x100.
- Un détecteur de dispositif à couplage de charge (CCD).

II.5.5 Spectrophotomètre UV-Visible-NIR

Le spectrophotomètre UV-Vis-NIR est une technique électronique, qui implique l'interaction de photons, allant du domaine électromagnétique ultraviolet, au proche infrarouge, avec des molécules, ions ou complexes, susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques, interbandes et intrabandes, selon l'intervalle spectral étudié. Dans l'infrarouge lointain, l'énergie du photon est de l'ordre de 50 meV, l'absorption intrabande domine, quant à dans l'intervalle de l'ultraviolet au moyen infrarouge, l'absorption interbande domine, en raison de l'énergie du photon comprise entre 50 meV et 4 eV. A travers les données collectées par spectrophotomètre, la nature des liaisons de l'échantillon peut être détectée, ainsi que la concentration des substances, et la bande interdite du matériau.

L'instrument utilisé est équipé d'un double faisceau, et permet la mesure de la réflectance, de l'absorption, et la transmittance d'un échantillon, en comparaison avec un échantillon de référence. Dans le cas de la transmittance, le rapport entre l'intensité lumineuse traversant l'échantillon et celui de l'échantillon de référence est mesuré.

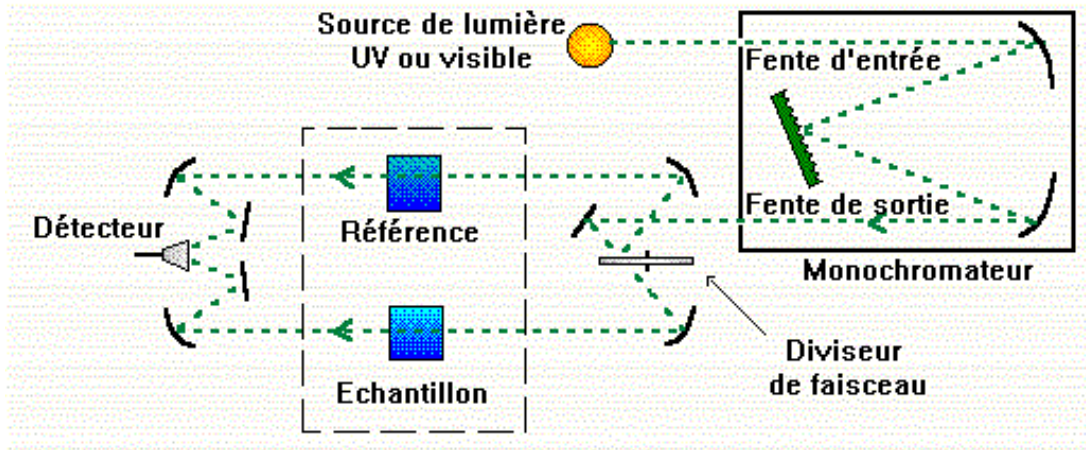


Figure II-13: Schéma du principe du spectrophotomètre.

La figure II-13 représente le schéma du principe d'un spectrophotomètre, et est constitué de :

- Une source polychromatique, comprenant un filament de tungstène, qui émet entre 350 nm, et 1700 nm, et une lampe à arc au deutérium, qui émet entre 190 nm et 400 nm.
- Un monochromateur, qui disperse les rayonnements polychromatiques de la source, en radiations monochromatiques.
- Un photodétecteur, qui mesure l'intensité du rayonnement transmis, après la traversée de l'échantillon.
- Un diaphragme, permettant d'éclairer l'échantillon, avec une faible largeur du faisceau.

Les spectrophotomètres UV-Vis-NIR, utilisés dans ce travail sont Lambda 950 Perkin-Elmer, avec une sphère intégrante, et une résolution inférieure à 0,05nm, et le spectrophotomètre Shimadza UV-3101 PC, à température ambiante.

Les courbes expérimentales se réfèrent à la transmittance du substrat, et de l'échantillon. Afin de corriger la transmittance mesurée, l'apport du substrat est soustrait, suivant l'équation {21} :

$$T_{\text{échantillon}} = \frac{T_{\text{mesurée}}}{T_{\text{substrat}}} * 100 \quad \{21\}$$

Une sphère intégrante dont la représentation est reportée dans la figure II-15 est un accessoire,

pouvant être implémenté dans le spectrophotomètre (figure II-14), pour les mesures de réflectance et de transmission diffuses, de haute précision, sur pratiquement tous les solides ou liquides. Ce dernier comprend une cavité sphérique à revêtement interne, hautement réfléchissant, des ports d'entrée et de sortie de la lumière, et un déflecteur réfléchissant empêchant la première réflexion de l'échantillon, d'atteindre le détecteur, situé à la périphérie de la sphère. La sphère est équipée de deux détecteurs, un détecteur pour l'IR et un photomultiplicateur pour l'UV et le visible qui reçoivent alternativement la lumière, provenant du faisceau de mesure, et du faisceau de référence.

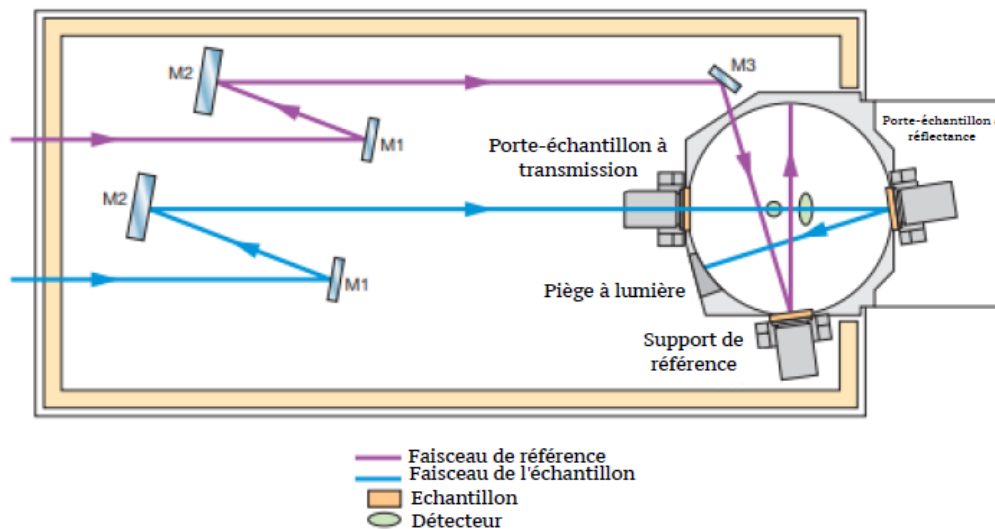


Figure II-14: Schéma du principe du spectrophotomètre avec sphère intégrante.

Ainsi, en raison des multiples réflexions diffuses, comme montré dans la figure II-14, tout faisceau lumineux provenant d'un quelconque point de la surface interne de la sphère, est distribué de manière égale, à tous les autres points de la sphère, quelle que soit la direction originale de la lumière. La surface devrait s'approcher de la diffusion lambertienne idéale, ce qui signifie que la lumière arrivant sur la surface, est uniformément dispersée dans toutes les directions, et l'intensité de la lumière dispersée, est proportionnelle au cosinus de l'angle d'observation.

La méthode de Tauc, est utilisée pour soutirer l'énergie du gap du matériau, à travers la courbe de transmittance. Cette méthode admet que le matériau semi-conducteur, possède des bords de bande paraboliques, et que les transitions intrabandes, sont indépendants des éléments de la

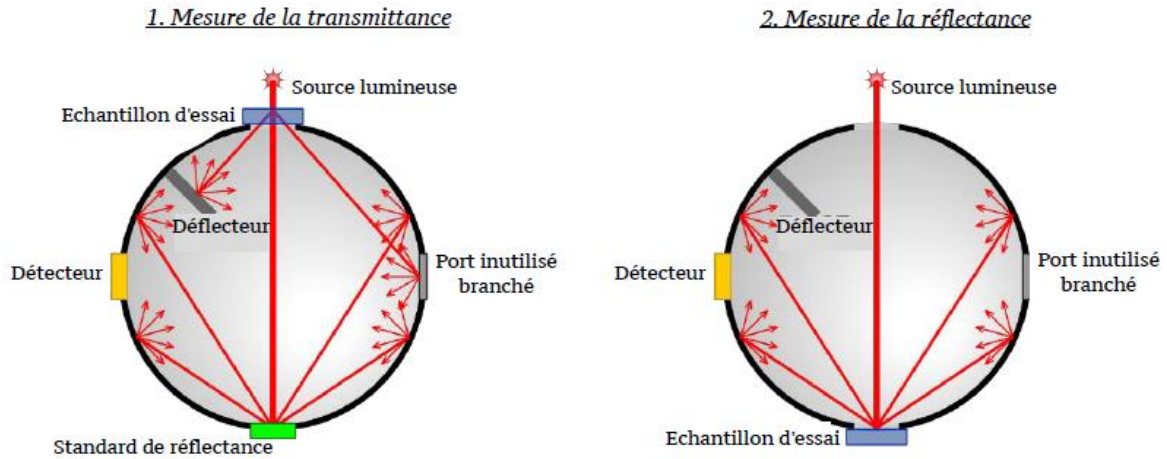


Figure II-15: Mesure de la transmittance et la réflectance, par sphère intégrante.

matrice, reporté dans l'équation {22}:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad \{22\}$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons (eV), E_g est la largeur de la bande interdite (eV), α est le coefficient d'absorption n est l'indice dépendant du type de transition (qui est égal à 0,5 pour les transitions directes permises ; 1,5 pour les transitions directes interdites ; 2 pour les transitions indirectes autorisées ; et 3 pour les transitions indirectes interdites).

En traçant $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$, tracé dit de Tauc, l'énergie du gap est déterminée, à partir de l'intersection de la droite, obtenue par l'ajustement de cette courbe expérimentale, et l'axe des abscisses.

II.5.6 Photoluminescence (PL)

La luminescence désigne l'émission de lumière, par un matériau comme illustré dans la figure II-16. Cette technique résulte d'une excitation, par l'absorption d'un photon. Dans le cas de la photoluminescence, l'excitation des électrons du matériau, se fait à travers une source radiative monochromatique, et la lumière émise est analysée, après son passage par un détecteur. La période entre l'absorption et l'émission, est en général de l'ordre de 10 nanosecondes. Étant donné que la distribution électronique excitée s'approche de l'équilibre thermique, avec le réseau avant recombinaison, seules les caractéristiques dans une plage d'énergie de $-kT$, du niveau excité du bord de bande du matériau sont observées, dans un spectre d'émission de PL typique ²²¹.

La sensibilité de cette technique permet l'analyse de très petites quantités (nanogrammes), ou de faibles concentrations (parties par billion) de matière. L'analyse de photoluminescence permet de retrouver la nature des impuretés, les mécanismes de relaxation des porteurs de charges, et la détermination de la largeur de la bande interdite ²²¹.

Dans un matériau semiconducteur, les électrons de la bande de valence sont excités par un photon, de longueur d'onde λ , d'énergie supérieure à l' E_g . Ce qui leur permet de passer à un niveau d'énergie supérieure instable, dits « excités ». Le retour vers l'état d'équilibre fondamental, se fait par l'émission d'un photon, de longueur d'onde λ , et la recombinaison de l'électron avec la bande de valence. Plusieurs processus de relaxation se produisent généralement après l'excitation, dans lesquels d'autres photons sont rerayonnés. Les périodes entre l'absorption et l'émission, peuvent varier de quelques femtosecondes, pour les émissions impliquant du plasma à vecteur libre dans des semi-conducteurs inorganiques ²²⁴, jusqu'à des millisecondes, pour les processus de phosphorescence dans les systèmes moléculaires.

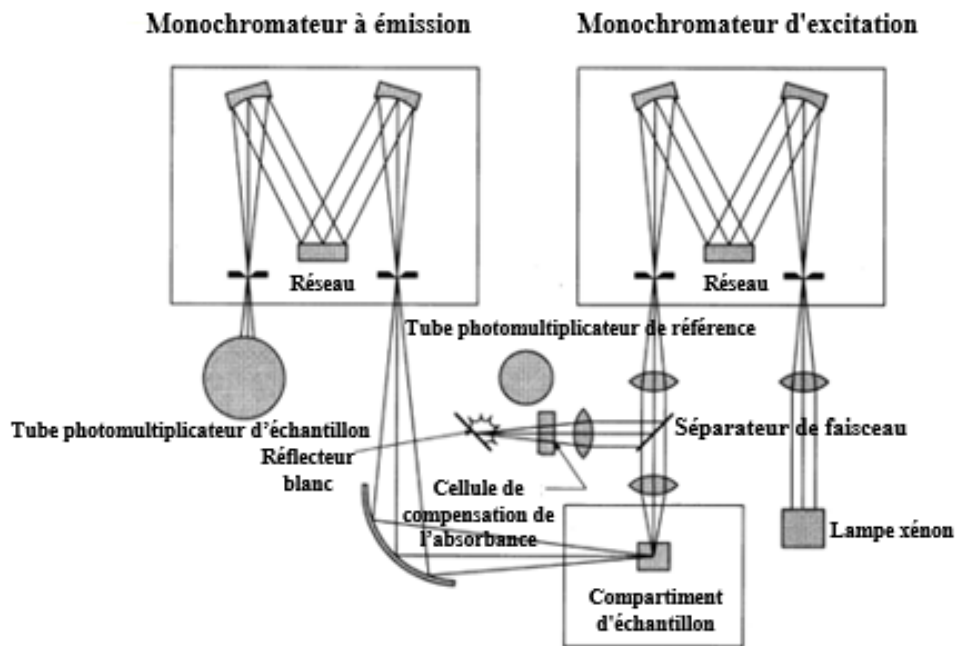


Figure II-16: Principe d'absorption et d'émission spontanée.

La figure II-16 illustre le principe d'absorption et d'émission spontanée. Habituellement, la lumière est dirigée sur l'échantillon pour excitation, et la luminescence émise est recueillie par une lentille, et passée à travers un spectromètre optique, sur un photodétecteur. Cette technique permet la mesure de la pureté, et la qualité cristalline des semi-conducteurs, la détermination

de la bande interdite, de la durée de vie de l'exciton, de l'énergie de l'exciton et/ou bi-exciton...etc.²²¹

La distribution spectrale et la dépendance temporelle de l'émission, sont liées aux probabilités de transition électronique au sein de l'échantillon, et peut être utilisée pour fournir des informations qualitatives, et parfois quantitatives, sur la composition chimique, la structure (liaison, désordre, interfaces, puits quantiques), les impuretés, les processus cinétiques et le transfert d'énergie.

II.6 Simulation par SCAPS-1D

Le simulateur de capacité de cellules solaires à une dimension (SCAPS-1D), est un logiciel de calcul et de simulation de cellules solaires, développé par le département des systèmes électronique et informatique, de l'Université de Gent en Belgique, par Marc Burgelman et al.²²⁵. Ce logiciel permet la simulation d'une structure à 7 couches minces au maximum, avec des profils de dopage arbitraires, et une distribution énergétique, dans le volume et aux interfaces, sous un éclairage de 1000 W/m², à 300 K et sous masse d'air de 1,5²²⁶. SCAPS-1D autorise également de prendre en compte les phénomènes de recombinaison, l'effet tunnel, et les résistances shunt et en séries. Cependant, étant un logiciel unidimensionnel, les effets à deux dimensions, tels que la conduction latérale aux joints de grains, et la texturation du dispositif, n'y sont pas prise en charge.

En résumé, SCAPS-1D est un outil de simulation de cellules solaires puissant et polyvalent, destiné à la modélisation et l'optimisation des performances de cellules solaires. Il est largement employé pour prédire les performances électriques des cellules solaires, sous différentes conditions d'exploitation, et dans le développement de nouvelles technologies de cellules solaires, telles que les cellules à multi-jonctions.

II.6.1 Présentation du logiciel

SCAPS-1D est un environnement de simulation, qui permet l'étude des performances des cellules solaires, en fonction des paramètres physiques et géométriques de leur structure. Pour ce faire, une cellule de référence est définie dans un premier temps, en fixant tous les paramètres, et en simulant les caractéristiques électriques $I(V)$, $C(V)$, $C(f)$ et $QE(\lambda)$, afin de

confirmer la fonctionnalité du logiciel. Ensuite, une variation de ces paramètres est analysée distinctement, tels que la concentration du dopage ou de la densité des défauts ou l'épaisseur des couches minces, et son influence sur les performances de la cellule solaire, à savoir le courant de court-circuit I_{CC} , la tension de circuit ouvert V_{CO} , le facteur de remplissage FF, et le rendement de conversion η .

Pour ce faire, la solution proposée par SCAPS-1D est le fruit de la résolution et discrétisation de l'équation de Poisson, pour le potentiel électrostatique (équation {23}), et l'équation de continuité pour les électrons (équation {24}), et pour les trous (équation {25}), où la dérive, diffusion et paramètres de génération et de recombinaison sont analysées simultanément, avec les conditions aux limites appropriées²²⁷.

$$\frac{d}{dx} \left(-\varepsilon(x) \frac{d\Psi}{dx} \right) = q[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad \{23\}$$

Où Ψ est le potentiel électrostatique, ε la constante diélectrique, q la charge électronique, $p(x)$ et $n(x)$ sont les trous et électrons libres, $N_A^-(x)$ et $N_D^+(x)$ sont les concentrations des accepteurs et des donneurs, et $p_t(x)$ et $n_t(x)$ sont les trous et les électrons piégés.

$$\frac{1}{q} \left[\frac{dJ_n(x)}{dt} \right] = \frac{1}{q} \left[\frac{d(-n\mu_n \frac{dE_{Fn}}{dx})}{dt} \right] = -G(x) + R(x) \quad \{24\}$$

$$\frac{1}{q} \left[\frac{dJ_p(x)}{dt} \right] = \frac{1}{q} \left[\frac{d(p\mu_p \frac{dE_{Fp}}{dx})}{dt} \right] = G(x) - R(x) \quad \{25\}$$

Où $G(x)$ et $R(x)$ sont le taux de génération optique et le taux de recombinaison, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, et E_{Fn} et E_{Fp} sont les niveaux de quasi-Fermi des électrons et de trous.

II.6.2 Interfaces de SCAPS-1D

L'interface frontale ou le panneau d'action SCAPS-1D, représentée dans la figure II-17, permet de définir le problème, les conditions de fonctionnement de la simulation (température, voltage, fréquence, nombre de points), ainsi que l'illumination et la polarisation, d'indiquer la ou les caractéristiques à simuler ($I(V)$, $C(V)$, $C(f)$, $QE(\lambda)$) et son (leur) échelle(s), de lancer les calculs, remonter aux résultats et enregistrer les données. Cette interface permet également d'accéder à

d'autres fenêtres reliées à cette dernière, en cliquant sur le bouton « set problem », à savoir la fenêtre de la définition des cellules solaires, puis la fenêtre des propriétés des couches. La définition des contacts avant et arrière se fait par ses propriétés optiques (réflexion, transmittance...), et électrique (vitesse de recombinaison surfacique des électrons et trous libres, travail de sortie, effet tunnel).

La fenêtre de définitions des couches solaires, illustrée dans la figure II-18, assure la définition de la structure, sa visualisation, la modification des propriétés des couches, contacts et interfaces, en sélectionnant le bouton approprié. Il est également possible d'ajouter d'autres couches en cliquant sur « add layer » et en définissant les propriétés physiques de la couche, tels que les paramètres de bandes, électriques, de recombinaison et optiques. Elle permet également le chargement d'un fichier de structure, à partir de la bibliothèque SCAPS-1D, ou la création d'une nouvelle structure et son enregistrement, en plus de la sélection du sens de l'éclairage, et de la tension appliquée.

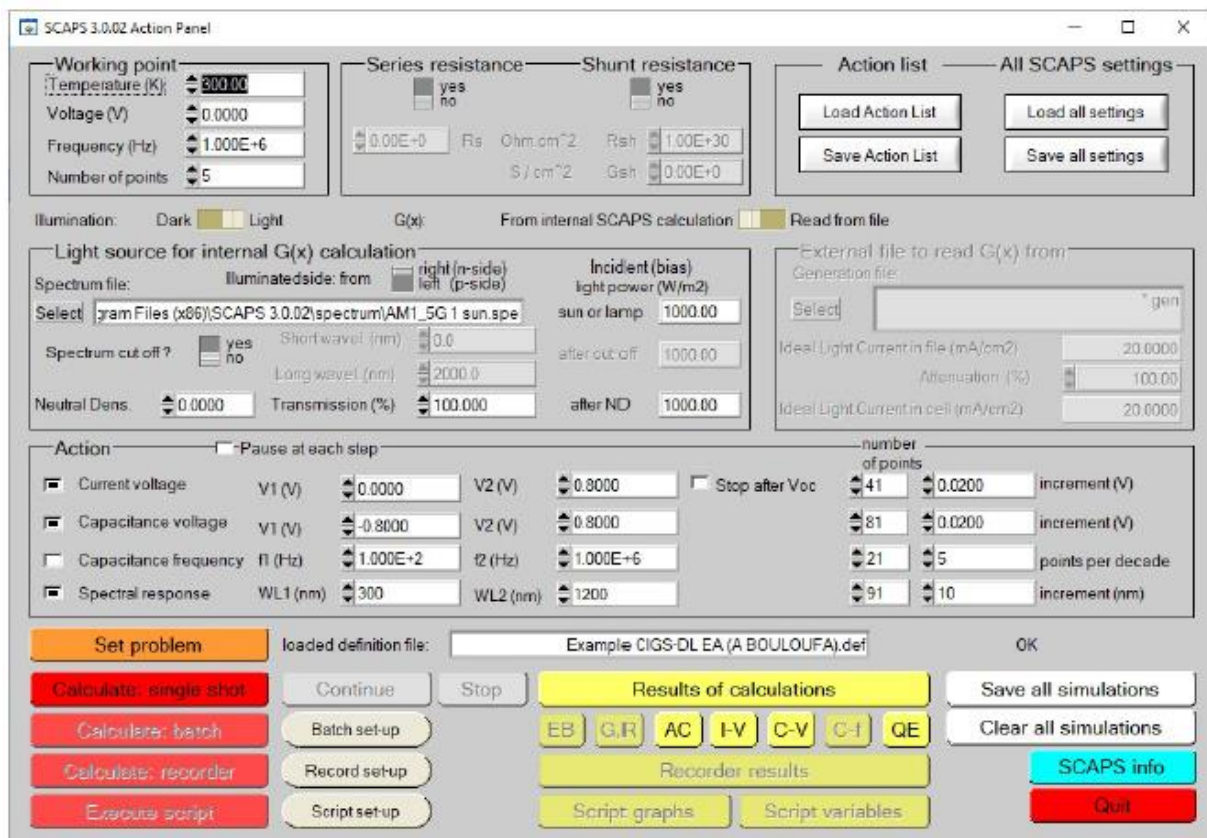


Figure II-17: Fenêtre principale du logiciel SCAPS 1-D.

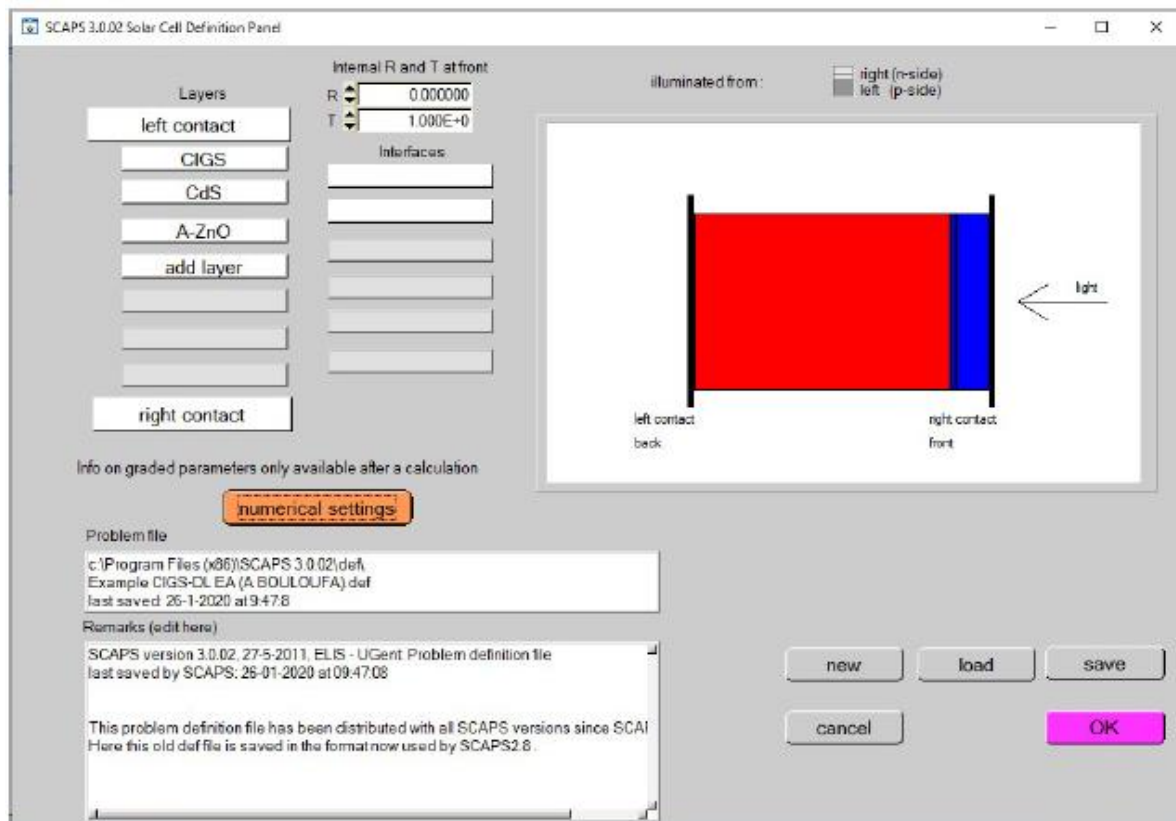


Figure II-18: Fenêtre de définition de la cellule solaire.

La fenêtre des propriétés des couches, reproduite dans la figure II-19, précise l'épaisseur, la composition graduée, les paramètres de bande (bande interdite, affinité électronique...), électriques (mobilité, travail de sortie, constante diélectrique...), de recombinaison, et optiques (coefficient d'absorption...), et les défauts.

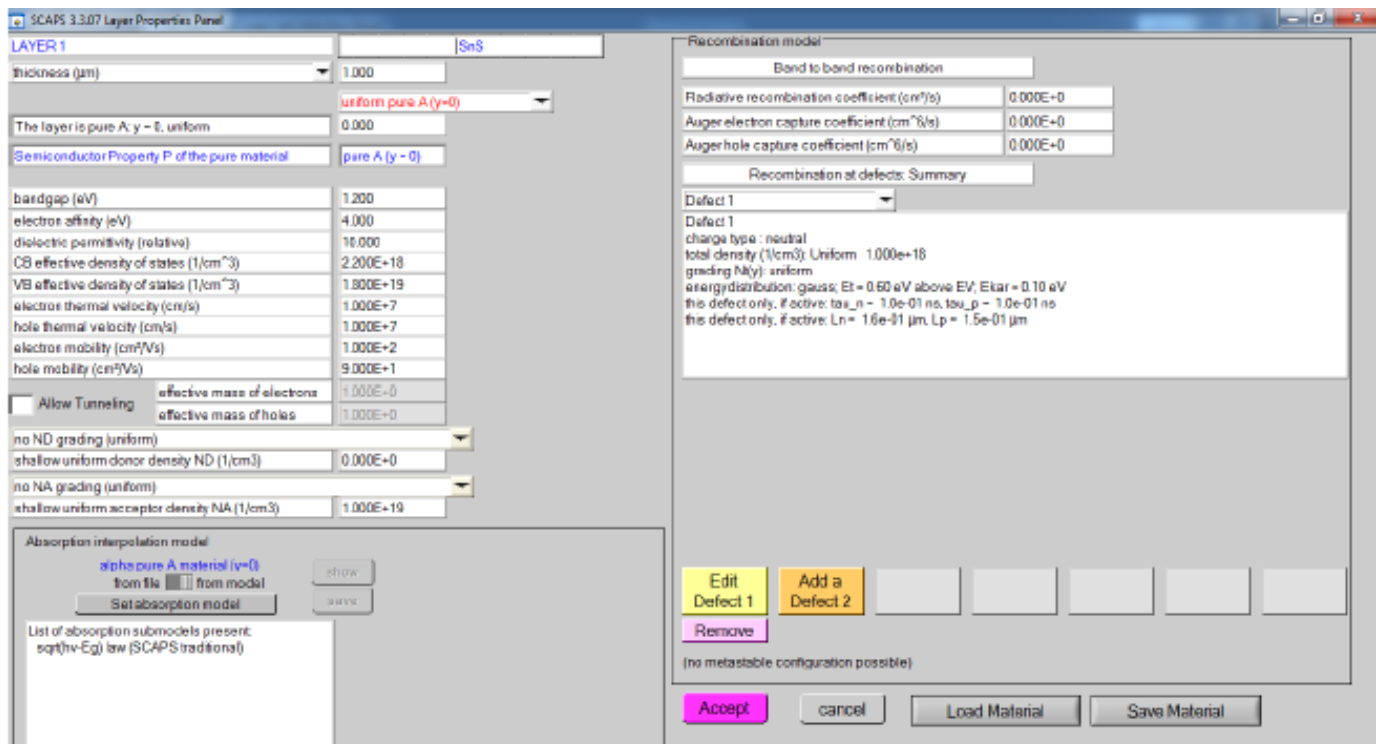


Figure II-19: Panneau des propriétés des couches.

Chapitre III: Films minces ZnO dopé au Fe par pulvérisation chimique réactive « spray pyrolyse »

III.1 Introduction

Le dopage par des métaux de transitions, présente l'avantage de modulation de l'état de multivalence du cation métallique, aux propriétés physiques du composé d'oxyde. Ce chapitre examine les propriétés structurales, microstructurelles, morphologiques, et optiques, des films minces d'oxyde de zinc, dopé au fer, synthétisés par la technique de pulvérisation chimique réactive. Dans un premier temps la procédure et les variables optimisés seront exposés, ensuite la série expérimentale du ZFO sera présentée, suivi de l'ensemble des caractérisations utilisées précédemment, évoqués dans le chapitre II.

L'utilisation d'une sphère intégrante, dans le spectrophotomètre UV-Vis-NIR a permis de remonter au degré de diffusion de la lumière, suite à cela, une simulation par la théorie de diffusion scalaire, pour le système air/ZFO/verre a été réalisée.

La modulation de l'état d'oxydation des cations métalliques de fer, a été corrélée au déplacement des positions atomiques, des rayons atomiques, et de la microstructure du composé dopé. La corrélation entre les analyses de transmittance, et le facteur de Haze, la qualité cristalline et la morphologie du matériau ont été étudiés. Dans l'ensemble, cette étude fournit des informations sur les effets du dopage du fer, sur les propriétés physiques des films minces ZnO notamment par des caractérisations Raman et de photoluminescence.

III.2 Elaboration des échantillons

III.2.1 Préparation des substrats

Dans le but d'étudier les propriétés physiques de nos échantillons ZFO, des substrats en verre sodo-calciques ont été utilisés, en raison de leur transparence optique. Notre choix s'est aussi appuyé sur leur caractère isolant. Les divers dépôts ont été effectués, sur des substrats de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, après un processus de nettoyage, nécessaire à l'élimination des graisses et molécules résiduelles de la surface. Leur rinçage a consisté en l'utilisation d'un détergent, suivi de bains successifs par ultrasons d'acétone, d'eau distillée et d'éthanol, pour une durée de 10 min. Ensuite les substrats ont été séchés dans un four à 50°C , avant leur utilisation.

III.2.2 Préparation des solutions

Les échantillons du ZnO dopé au fer ont été synthétisés, par la technique de pulvérisation chimique réactive « spray pyrolyse », sur des substrats en verre sodo-calciques, et sont représentés par la nomenclature ZFO durant ce travail.

Les travaux de cette recherche s'inscrivent dans la continuité des études entreprises par notre laboratoire Matériaux, Nanomatériaux, pour la conversion Photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE). L'étude présentée dans ce manuscrit complète les investigations relatives par les chercheurs de notre laboratoire MANAPSE, pour les analyses de DRX, MEB et électriques, pour le ZFO en couche mince, à savoir par des analyses Raman, de photoluminescence et par spectrophotomètre UV-Vis-NIR avec sphère intégrante in-situ, afin de recueillir des informations sur la nature de la diffusion de la lumière, et sur les défauts présents dans le matériau. Informations qui seront systématiquement comparées par la simulation du facteur de Haze relative à la transmission, par la théorie de diffusion scalaire.

L'optimisation des paramètres de la technique, a été précédemment réalisée par Soumahourou et al. ²²⁸, avec un temps de dépôt de 77 min, et un débit de solution de 2,6 mL/min. Ces paramètres permettent l'optimisation de films homogènes, et sans craquelures.

La synthèse chimique consiste en des précurseurs en chlorures, à une concentration molaire en zinc de 0,05 Mol/l, et une variation de la concentration atomique du fer du 0%, 3%, 5%, 7%, 10% et 15%, dissoute dans 200 mL d'eau distillée. Quelques gouttelettes d'acide acétique (CH_3COOH) sont ajoutées à la solution, afin de favoriser la texturation des échantillons, et d'éviter la précipitation des précurseurs.

Pour ce faire, 1,32 g de chlorures de zinc d'une pureté supérieure ou égale à 98%, sont dissouts dans la solution, en surplus au $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, à une masse variante entre 0,04 g et 0,2 g.

Le mélange réactionnel est agité rigoureusement pendant 30 min, à température ambiante. La solution homogénéisée est pulvérisée, sur les substrats en verre, préalablement préchauffés à 450°C. Le contrôle de la température se fait par un thermocouple, situé au milieu de la plaque chauffante. Lorsque la température souhaitée est atteinte, la solution préalablement homogénéisée y est pulvérisée.

Le Tableau III-1 englobe les paramètres optimisés :

Température (°C)	Débit de la solution (mL/min)	Temps de dépôt (min)	Volume (mL)
450	2,6	77	200

Tableau III-1: Conditions d'optimisation de la technique spray pyrolyse.

III.3 Propriétés structurales et micro-structurales

III.3.1 Diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X est une méthode non-destructive, employée pour la caractérisation de la structure des matériaux. Cette technique fournit des informations sur les orientations préférentielles, les paramètres du réseau cristallin, et la taille moyenne des cristallites. La figure III-1 illustre les diffractogrammes sur poudre des échantillons ZFO, synthétisés par pulvérisation chimique réactive.

Les propriétés structurales des couches minces sont représentées dans la figure III-1. Les échantillons synthétisés ont une structure hexagonale wurtzite, et les cinq plans de réflexion (100), (002), (101), (102) et (103) sont perceptibles dans la figure III-1. Dans l'échantillon à 15% de dopage en fer, il y a présence de la phase Fe_3O_4 , localisée à $2\theta=35,22^\circ$ ²²⁹. Ceci s'explique par l'occupation interstitielle du fer, en réseau ZnO ainsi que par un déséquilibre, dans les états chimiques du fer²³⁰.

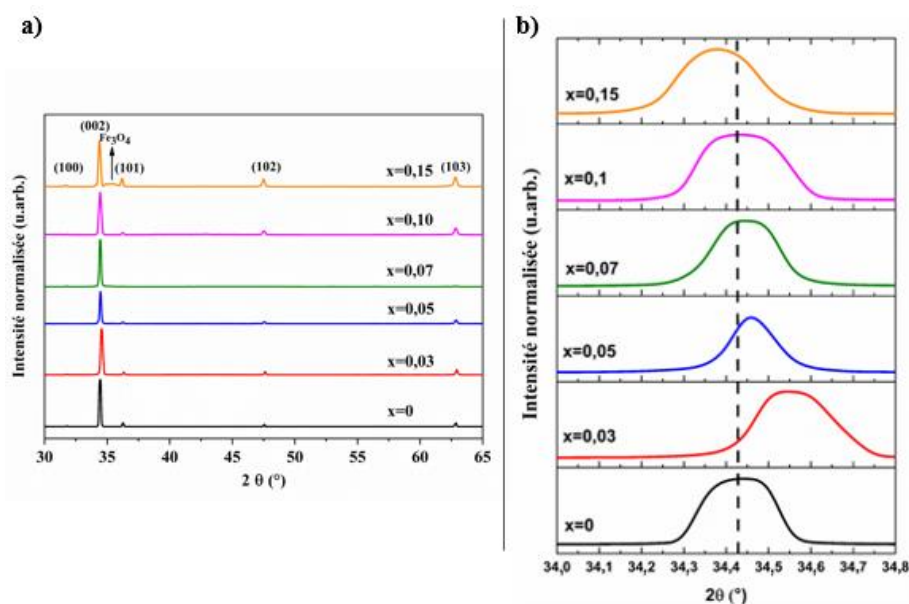


Figure III-1: (a) Diffraction des rayons X des films minces ZFO, pour diverses concentrations en dopant, déposés par pulvérisation chimique réactive. (b) La région étendue du pic de diffraction (002).

La croissance préférentielle et texturation des films, se fait selon l'axe c , perpendiculaire au film, comme observé par la grande intensité du plan de réflexion (002). Cette direction est énergétiquement favorable, en raison de sa faible densité d'énergie surfacique, dans une configuration fortement compacte²³¹. Le déplacement du pic (002) indiqué dans la figure III-1.b, s'explique par l'incorporation des ions de fer, dans la matrice hôte du ZnO²³⁰. Sa déviation vers des angle de diffraction plus importantes, pour un dopage inférieur ou égale à 10% en fer, indique la prédominance de l'état d'oxydation « +3 » du fer, dans la matrice ZnO, ce qui induit une contrainte du réseau dans le film, selon la loi Vegard²³².

La figure III-2 rassemble la taille des cristallites, la densité de dislocations, et la contrainte du réseau, soutirés de la moyenne de pics de réflexions, à travers les formules {18-20}. Les valeurs de ces dernières sont synthétisées dans le tableau III-2.

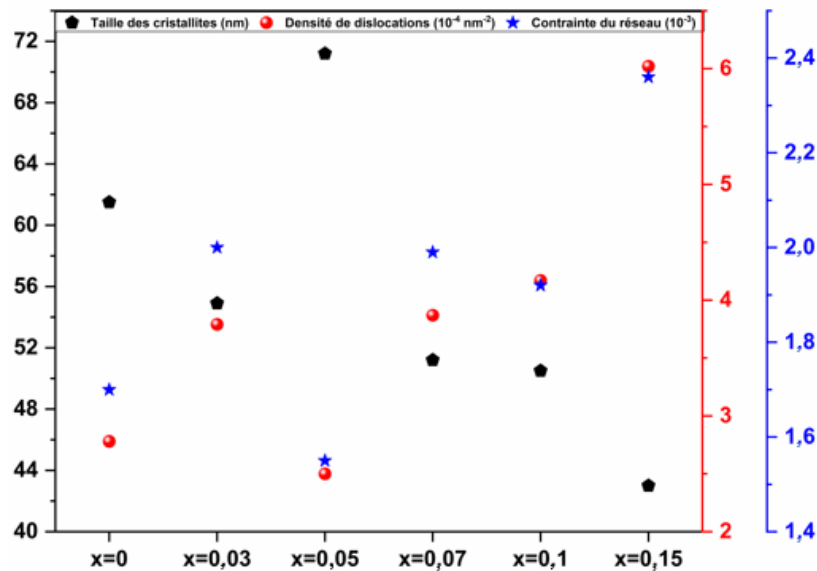


Figure III-2: Taille des cristallites, densité de dislocations et contrainte du réseau.

À une concentration en fer supérieure à 5%, la taille moyenne des cristallites diminue. Ceci est dû à la différence des rayons ioniques des espèces présentes dans les films ($\text{Zn}^{2+}=74 \text{ pm}$, $\text{Fe}^{2+}=78 \text{ pm}$ et $\text{Fe}^{3+}=68 \text{ pm}$).

La plus faible valeur de la densité des dislocations, est obtenue pour l'échantillon 5 % ZFO, ce qui indique la présence de moins de défauts dans le film déposé, et la formation d'un film de haute qualité. La valeur de la contrainte du réseau la plus basse, indique un maillage très réduit, par la présence de moindres défauts, entre le substrat et les films synthétisés.

Dopage ZFO	Taille des cristallites (nm)	Densité de dislocations ($10^{-4}mm^{-2}$)	Contrainte du réseau (10^{-3})
0%	61,5	2,78	1,7
3%	54,9	3,79	2
5%	71,2	2,5	1,55
7%	51,2	3,87	1,99
10%	50,5	4,17	1,92
15%	43	6,02	2,36

Tableau III-2: Paramètres structuraux du ZFO, déposé par pulvérisation chimique réactive.

III.3.2 Analyses par microscopie électronique à balayage

Pour une profonde investigation des mécanismes de diffusion, les analyses par MEB, sont reportées dans la figure III-3 ²²⁸. Les couches minces observés ont une microstructure hétérogène, avec des particules agglomérées de forme irrégulière.

Il apparait que la morphologie change, de cratères à cratères latéraux, pour un dopage en fer de 7%, puis à une morphologie transitoire, pour un plus haut taux de dopage, afin d'évoluer vers des feuillets, pour les films de dopage les plus élevés. La première évolution morphologique est due à la présence du fer, rapportée dans le contraste léger des imageries MEB, et aux grandes tailles de grains, conduisant à la dispersion aux limites des grains, et la création de centres de nucléation dans la matrice ZnO. Ce comportement est également confirmé par la déformation induite signalée par le décalage angulaire du plan de réflexion (002), dans la figure III-1.

En ce qui concerne le film obtenu à plus fort taux de dopage en fer, la source de diffusion peut être due à des amas d'impuretés, à la formation de défauts neutres, et à l'état de charge plus élevé des donneurs ionisés, comme indiqué par la diminution de l'intensité du bord de bande proche (NBE), dans la figure III-8. Ceci résulte en de faibles caractéristiques électriques, et une détérioration des performances du OTC. Nos hypothèses sont également soutenues par l'apparition d'une nouvelle phase Fe_3O_4 dans les échantillons synthétisés, reportés dans la figure III-1.a.

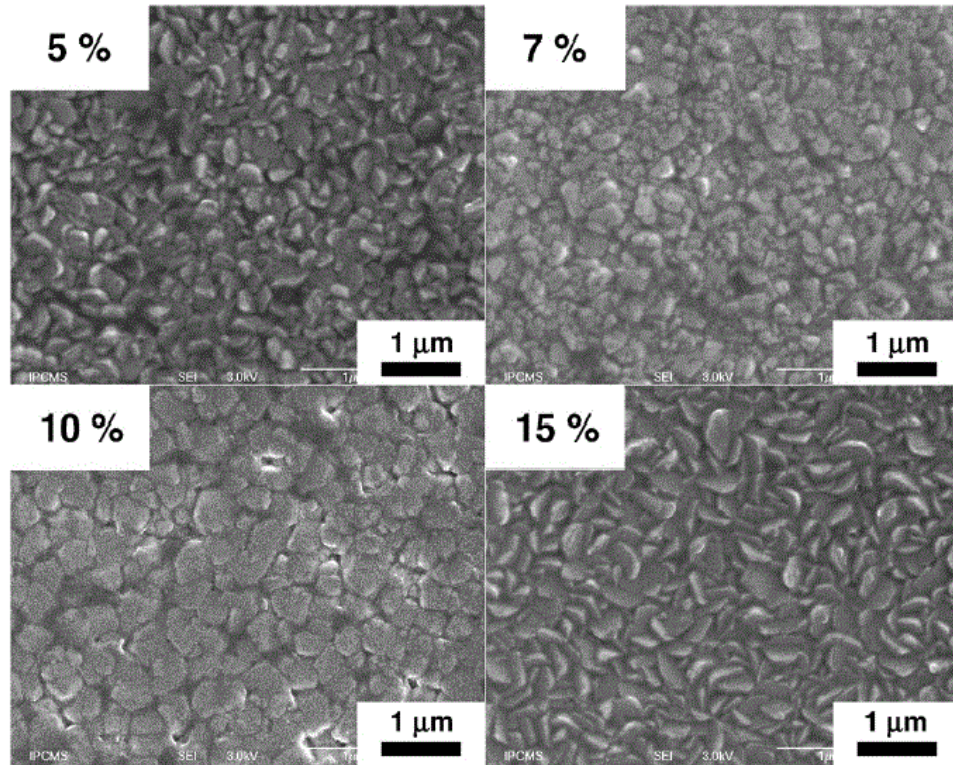


Figure III-3: Images MEB des films minces $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0,05, 0,07, 0,1$ et $0,15$) déposés sur des substrats de verre à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Licence n° 5210890898735.

III.4 Propriétés optiques

III.4.1 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

La variation de la transmittance totale et du facteur de Haze, en fonction de la longueur d'onde, sont observés dans la figure III-4.a. Les données montrent une diminution près de 380 nm , pour tous les films en raison du bord d'absorption fondamental du ZnO ²³³. A 550 nm , une transmittance totale d'environ 70% est obtenue, pour l'échantillon élaboré avec 5% de concentration atomique en fer. Ceci s'explique par sa qualité cristalline supérieure, conclut par l'obtention de la plus faible valeur du FWHM dans les mesures de diffraction aux rayons X, dans la figure III-1. La transmittance totale pour l'échantillon le plus dopé est significative, et est attribuée à l'apparence de la phase du Fe_3O_4 , et l'augmentation de la transmittance diffuse, due au changement morphologique, relevée dans la figure III-3²²⁸. Dans la figure III-4.b, tous les films synthétisés révèlent une transmittance totale, aux alentours de 66% , dans les longueurs d'ondes précisés.

Le facteur de Haze fait référence à la capacité de diffusion de la lumière. De larges valeurs correspondent à l'augmentation de la diffusion, et donc à une amélioration de la longueur du

trajet optique, donnant lieu à un courant élevé dans les cellules solaires ²³⁴. Les films élaborés montrent un bon facteur de Haze, dans la région des longueurs d'ondes courtes, ce qui en fait un champ de recherche important dans les détecteurs UV. Le facteur de Haze diminue exponentiellement, vers de faibles énergies.

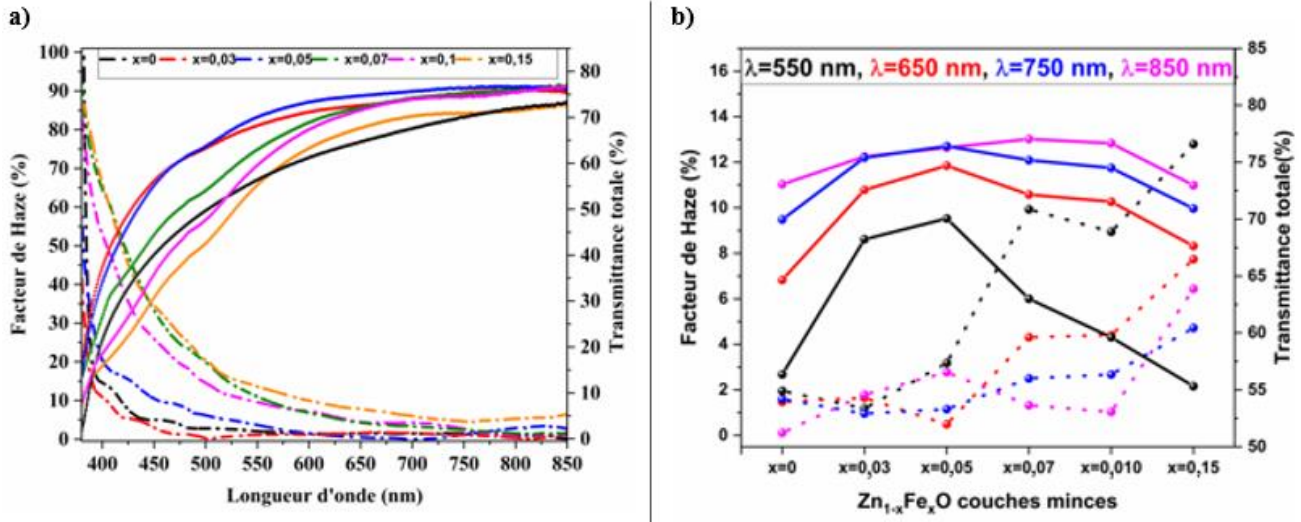


Figure III-4: (a) Transmittance totale des films minces ZnO non dopés et dopés par Fe, et le facteur de Haze d'un système air/verre/ZFO/air, en fonction de la longueur d'onde. Ce dernier est marqué par une ligne pointillée. (b) Facteur de transmittance totale (—) et le facteur de Haze (---), pour les films ZFO synthétisés à $\lambda = 550$ nm, 650 nm, 750 nm et 850 nm.

La figure III-4.b montre une évolution progressive du facteur de Haze, pour des longueurs d'ondes inférieures ou égales à 750 nm. Une augmentation rapide de la diffusion lumineuse est observée, pour l'échantillon à 7% de dopage en fer, par rapport à 5% en ZFO, causée par des limites des grains, comme reporté dans la figure III-3. Ensuite une plus grande valeur du facteur de Haze est obtenue à $x = 0,15$, due à la morphologie en feuillets, et à la phase du fer, confirmée par DRX, dans la figure III-1.a.

Le bord d'absorption, comme illustré dans la figure III-5, se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées, entraînant un décalage vers le rouge, quand la concentration de dopage augmente, au-dessus de 7%, étendant ainsi la zone d'absorption des UV, aux UV-vis. Ceci signifie qu'un nouveau niveau d'énergie dû au dopage peut être formé, en dessous de la bande de conduction du ZnO, entraînant une diminution de la bande interdite avec le dopage. Ce phénomène peut être causé par les défauts, la taille des cristallites ²³⁵, et par l'augmentation des concentrations des porteurs de charge, qui conduisent à l'effet Burstein-Moss ²³⁶

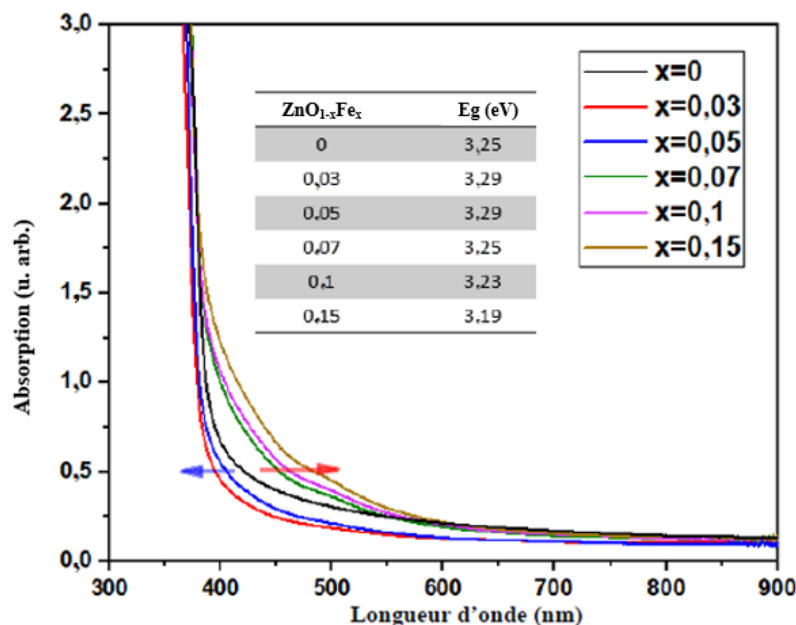


Figure III-5: Absorption en fonction de la longueur d'onde.

La bande interdite (E_g) a été calculé en traçant $(\alpha h\nu)^2$, selon la méthode Tauc, comme signalé dans la formule {23} du chapitre II. L'augmentation initiale de l'énergie du gap, dans les films avec un dopage inférieur à 7 %, est liée à l'état de valence des ions de fer. Si les ions de fer sont substitués dans les sites ioniques Zn^{2+} , alors ils peuvent fournir des porteurs de charge libres supplémentaires. ce qui fait que le niveau de Fermi se déplace vers la bande de conduction, en conséquence la valeur de l'énergie du gap augmente. Ceci nous laisse supposer que les ions Fe, dans les films déposés, existent principalement sous la forme de Fe^{3+} . Ce comportement est conforme aux résultats rapportés par Parra-Palomino et al.²³⁷, qui ont préparé des nanocristaux ZnO dopés par Fe, hautement mono-dispersés, en variant la concentration du dopant, observant un décalage vers le bleu dans la bande interdite. Leurs résultats suggèrent l'effet de confinement quantique, et l'inhibition de la croissance des cristaux, par l'incorporation d'espèces dopantes, dans le réseau ZnO.

Pour une augmentation supplémentaire à 7% en concentration atomique du fer, l'énergie du gap des films diminue progressivement. Ceci peut s'expliquer par l'incorporation d'ions métalliques de transition 3d dans les couches ZnO lorsque le fer est ajouté, ce qui peut changer l'état d'énergie de Fermi, en soulevant le maximum de la bande de valence, et en abaissant le minimum de la bande de conduction, menant à la réduction de la bande interdite. En outre, ce rétrécissement de l'énergie du gap peut être attribué aux fortes interactions d'échange s-d et p-d, entre les électrons de bande et les électrons d localisés des ions Fe^{3+} remplaçant les ions Zn^{2+} , comme mentionné par Gotkas et al.²³⁸, pour les films minces ZFO synthétisés par la technique sol-gel. Diouri et al.²³⁹, et Bylsma et al.²⁴⁰ ont attribué la diminution de l'énergie du gap du

métal de transition aux interactions d'échange de spin sp-d, entre les électrons de bandes, et les électrons d localisés de l'ion métallique de transition, remplaçant le cation. Ce comportement a été expérimentalement confirmé par Ando et al. ²⁴¹ dans le $Zn_{1-x}Co_xO$. Ce phénomène est souvent observés dans les semi-conducteurs II-VI, dopés par un métal de transition ^{237 242}.

III.4.2 Modélisation optique

La modélisation optique réalisée dans la figure III-6 fût par la théorie scalaire de la lumière, qui prend en considération trois critères ; que la longueur d'onde de la lumière est très importante face à la taille de la surface texturisée ; que la rugosité de surface représentée par son amplitude « σ_{RMS} » et sa standard déviation « l » sont décrites par une distribution gaussienne ; et que cette théorie est basée sur l'inclusion des effets de polarisation. Le champ scalaire de la lumière est décrit par les équations {26} et {27} ²⁴³ :

$$UT(r) = UT(kx, ky) \frac{1}{2\pi} \iint_{R^2} GT((x, y) \exp^{-i(kx.x + ky.y)} dx dy \quad \{26\}$$

$$GT(x, y) = \sqrt{\frac{T}{A}} \exp^{iko Z(x,y)(n1-n2)} \quad \{27\}$$

Où $GT(x,y)$ représente l'élément de diffusion illuminé, cette fonction prend en considération l'ouverture, les aberrations, et les changements de phases. K_0 représente le vecteur de longueur d'onde dans le vide. A est le nombre des points de données. $Z(x,y)$ est la fonction de hauteur, où la transformée de Fourier discrète est utilisée pour représenter l'ouverture d'un nombre fini de points, en se basant sur les données mesurées des profils. $\sqrt{\frac{T}{A}}$ représente la quantité totale de lumière, qui traverse l'ouverture, lorsqu'elle est égale à la transmittance totale T de l'interface. Le facteur de Haze représente le degré de lumière incidente diffusé, et est défini par le ratio de la transmittance totale et la transmittance diffuse ²⁴⁴. La simulation du facteur de Haze a été sujette à plusieurs théories, comme l'approximation de Bonn ²⁴⁵, la perturbation de phase ²⁴⁴, et l'optique de Fourier ²⁴⁶.

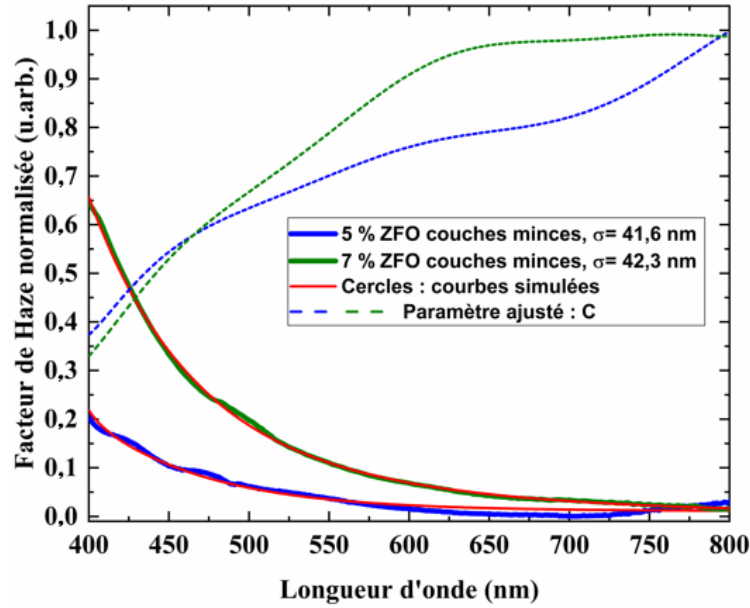


Figure III-6: Facteur de Haze mesuré et simulé relatif à la transmittance, des couches minces texturées air/verre/ZFO/air, pour 5% et 7% de concentration atomique de fer, dans la région du visible. Ici la rugosité de surface a été calculé analytiquement.

Afin de simuler la diffusion de la lumière, on s'est intéressé particulièrement à deux échantillons, celui à la meilleure qualité cristalline, obtenue à un dopage en fer de 5%, et celui à la meilleure texturation surfacique, pour une concentration atomique de 7% en fer. La formule de diffusion de Rayleigh, avec des modifications empiriques incluant les corrélations latérales, a été employée, pour une potentielle adaptation aux résultats expérimentaux.

L'expression spectrale du facteur de Haze, basée sur la diffusion de Rayleigh est ¹⁵:

$$H = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi\sigma_{RMS}C|n_1\cos\theta_i - n_2\cos\theta_f|^2}{\lambda}\right) \quad \{28\}$$

Où θ_i est l'angle du faisceau incident, mesuré à la surface normale, et θ_f est l'angle de transmittance spéculaire, par rapport à la surface normale.

Pour faire correspondre les résultats expérimentaux à la théorie, les valeurs du facteur corrélé C et δ , ont été bornés respectivement entre 0 et 1, et 2 à 3, selon la formule suivante ²⁴⁷ :

$$H = 1 - \exp\left(\frac{-2\pi\sigma_{RMS}|n_1 - n_2|C(\lambda)}{\lambda}\right)^\delta \quad \{29\}$$

Où $C(\lambda)$ est la projection de la lumière diffusée, à l'interface du dispositif. n_0 et n_1 sont les parties réelles des indices de réfraction de l'air, et des films ZFO synthétisés ²⁴⁸, σ_{RMS} est la rugosité quadratique moyenne, δ et C sont des fonctions de corrections.

La figure III-6 représente le facteur de Haze expérimental et simulé, ainsi que le paramètre corrélé C, à l'interface du système air/verre/ZFO/air. Ces résultats ont été obtenus, après avoir fixé le paramètre C à l'unité, et le coefficient δ entre 2 et 3, ensuite par l'adaptation des données expérimentales, aux données simulées, en variant le paramètre corrélé $CT(\lambda)$ entre 0 et 1²⁴⁷. Cette approche considère partiellement la rugosité latérale, décrite par la longueur de corrélation T, qui est relative à la fonction de distribution angulaire des interfaces rugueuses internes²⁴⁹.

Le facteur de Haze des deux échantillons optimisés converge vers des valeurs inférieures à 10%, à partir de 650 nm. Pour les courtes longueurs d'ondes, l'échantillon le plus texturisé, obtient une valeur supérieure de trois ordres de grandeurs, par rapport à celui de la couche mince optimisée par sa cristallinité. Ceci peut s'expliquer par la distribution homogène du ZFO, sur le substrat en verre. Le paramètre corrélé C tend à décroître, avec la rugosité quadratique moyenne, pour les deux couches minces.

III.4.3 Spectroscopie Raman

Afin d'étudier les modes vibratoires de nos matériaux synthétisés, la technique Raman a été employée. Les spectres Raman des échantillons sont représentés dans la figure III-9. ZnO possède une structure wurtzite, appartenant au groupe spatial C_{6v}^4 ²⁵⁰. La théorie des groupes prédit les phonons optiques, au point Γ , de la zone Brillouin, avec $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ ²⁵¹ où, A_1 et E_1 sont des phonons polaires, et appartiennent aux modes Raman et infrarouge actifs. Ils peuvent se diviser en modes transverse-optique (TO), dans la région de fréquence inférieure à 500 cm^{-1} , et en modes longitudinal-optique (LO) dans la région de fréquence entre 500 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} ²⁵². Les deux modes de phonons E_2 non polaires sont uniquement des modes Raman actifs, et sont composés avec des hautes et basses fréquences. Les modes B_1 sont silencieux, et attribués aux modes inactifs Raman et infrarouge²⁵³.

Le spectre Raman représenté dans la figure III-7 permet l'observation de neuf modes vibratoires, assignés respectivement au ZnO et au dopage en fer. Le mode phonon fondamental E_2 (bas) du ZnO, est constaté à 100 cm^{-1} , et est associé aux lourdes atomes du sous-réseau Zn, dans la structure wurtzite²⁵⁴. Le mode E_2 (haut) localisé à 438 cm^{-1} , est caractéristique des atomes d'oxygène²⁵⁴. Le mode phonon optique longitudinal A_1 , est situé à 568 cm^{-1} , et apparaît quand la structure ZnO est orientée selon l'axe c, et est parallèle à la surface de l'échantillon²⁵⁰.

Le mode phonique $E_1(\text{LO})$, généralement attribué aux lacunes d'oxygène et aux interstitiels de zinc, dans le ZnO, est observé à 582 cm^{-1} ²⁵⁰. Ce mode peut également être attribué aux modes Raman actifs²⁵⁵. Les phases de fer sont repérées à 657 cm^{-1} , et réfèrent aux vacances d'oxygène, aux interstitiels en zinc, et aux anti-sites d'oxygène dans le ZnO²⁵⁶. Cette contribution apparaît que dans les films dopés en fer. Le mode phonon de surface interfaciale, est repéré à 481 cm^{-1} , et est marqué en astérisque, dans la figure III-7²⁵⁰. 330 cm^{-1} pourrait provenir de la caractéristique spectrale, du deuxième ordre des phonons, à la limite de la zone E_2 (haut) et E_2 (bas)²⁵⁰. Les modes $A_1(\text{TO})$ and $E_1(\text{TO})$, sont respectivement localisés à 380 cm^{-1} et 407 cm^{-1} ²⁵⁷.

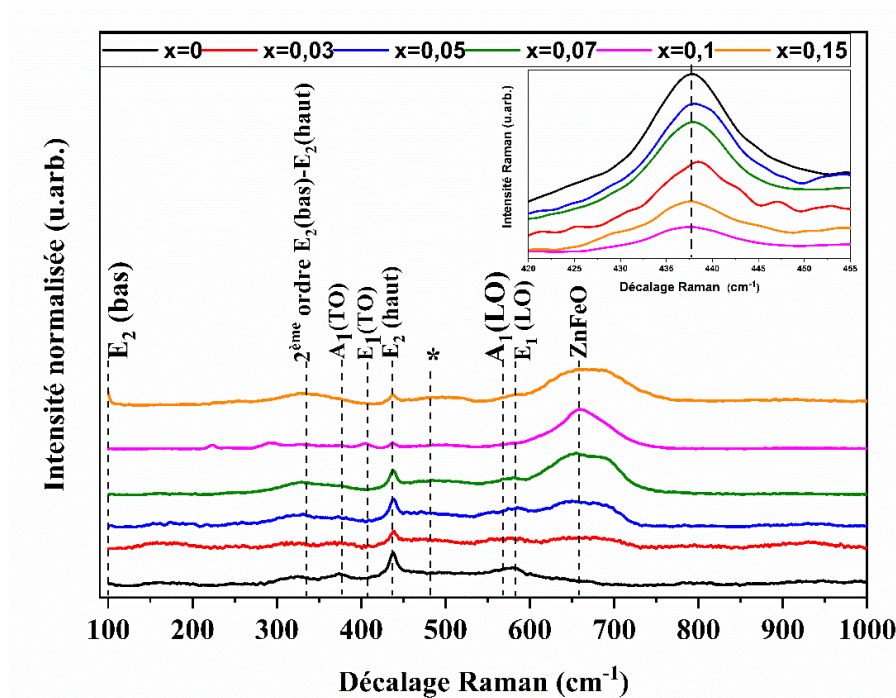


Figure III-7: Spectres Raman de films minces ZFO, pour divers pourcentages de dopage de Fe. L'entête contient l'expansion de la région du E_2 (haut) phonon mode.

L'entête de la figure III-7 représente l'évolution du mode $E_2(\text{haut})$, en fonction du dopage en fer. Un décalage du pic, initialement localisé à 436 cm^{-1} , s'opère autour de 438 cm^{-1} pour les échantillons ayant un taux de concentration en fer inférieur, ou égal à 7%. Un comportement inverse est remarqué à des taux de dopage plus élevé. Ceci peut s'expliquer par une déformation induite, et des changements d'énergie de liaison du Zn-O, à la suite de l'incorporation d'impureté du fer, dans le réseau ZnO²⁵⁶. Les défauts dû au dopage sont également remarqués, par l'élargissement et les changements d'intensité de la bande, localisée autour de 650 cm^{-1} .

III.4.4 Photoluminescence

La méthode de photoluminescence permet d'identifier les niveaux d'impuretés et de défauts dans nos couches minces ZFO. Les spectres de photoluminescence sont représentés dans la figure III-8. Deux bandes d'émissions distinctes sont localisés respectivement, aux alentours de 380 nm, pour l'émission du bord de bande proche (NBE), et allant de 420 nm à 590 nm, pour la large bande d'émission bleu-vert, résultant du dopage²⁵⁸. La première est attribuée à la recombinaison excitonique, et la seconde est due au désordre, induit par la lacune d'oxygène et l' interstitiel du zinc²⁵⁹.

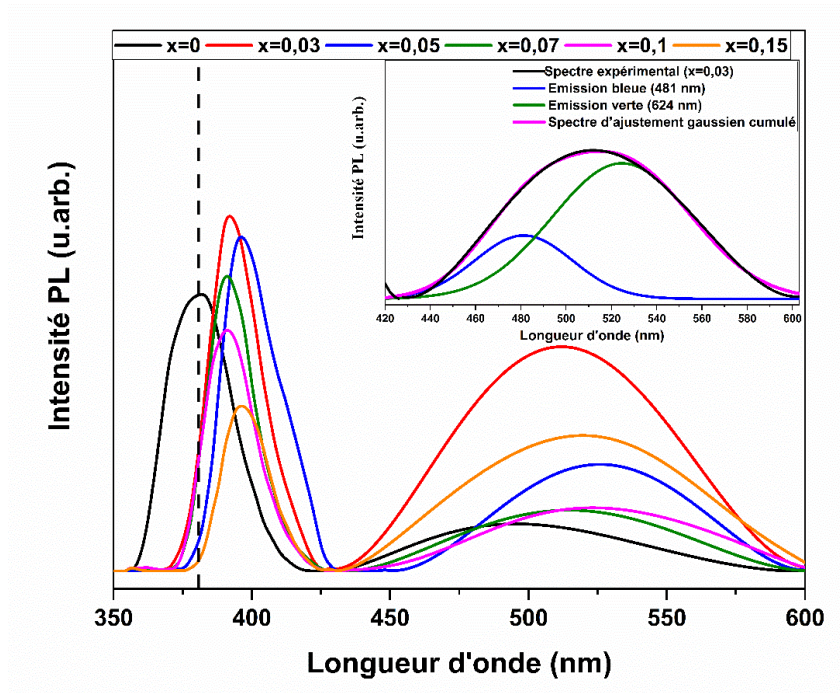


Figure III-8: Spectres de photoluminescence pour les films minces ZFO à différent taux de dopage. La large bande d'émission bleu-vert a été déconvolué en deux pics gaussiens, pour l'échantillon dopé à 3 % en ZFO et est rapporté dans l'entête de la figure.

L'extraction de l'énergie du gap, à partir du NBE, depuis la figure III-8, reporte une décroissance de 3,27 eV, pour l'échantillon non dopé, qui est en bon accord avec le ZnO en vrac, vers 3,12 eV, pour le film le plus dopé. Cette décroissance est aussi observée par le décalage du NBE, avec le dopage. La différence avec la bande interdite, obtenue par la méthode de Tauc, peut être due aux défauts de lacunes du zinc ou à la nature non-stoichiométrique du ZnO. L'intensité de la NBE tend à s'abaisser, pour une concentration atomique en fer au deçà de 5%, ce qui peut s'expliquer par une formation moindre en lacunes d'oxygène, et en interstitiel du zinc²⁵⁹. La fluctuation de ce dernier avec le dopage, résulte de la formation de centres de recombinaison radiatives et non-radiatives²⁶⁰.

La large bande d'émission bleu-vert, résulte de la substitution des ions de fer, dans le réseau hôte ZnO. Plus précisément, l'émission bleuâtre est liée à la transition électronique, à partir des niveaux de défauts peu profonds, induits par les lacunes en oxygène, jusqu'aux niveaux supérieurs de la bande de valence²⁶¹. L'émission verdâtre est résultante de la recombinaison des électrons délocalisés, à des postes d'oxygène occupés isolément, avec des trous profondément piégés²⁶².

Afin d'étudier en profondeur le spectre de photoluminescence, une déconvolution de la bande d'émission due au dopage a été réalisée, par le logiciel OriginLab pro. L'entête de la figure III-8 montre la déconvolution en deux bandes gaussiennes, pour l'échantillon à une concentration en fer de 3%, ce qui permet de localiser la bande d'émission bleue à 480 nm, et celle du vert à 520 nm.

III.5 Conclusion

Des films minces de l'oxyde de zinc dopé au fer, ont été dûment synthétisés par pulvérisation chimique réactive, à 450 °C. Les propriétés structurales, Raman et optiques ont été étudiées, et un bon accord avec le facteur de Haze relative à la transmission est obtenu, pour les données simulés, basé sur la théorie de diffusion scalaire. Tous les films ont été assignés à la structure wurtzite hexagonale du ZnO, avec une croissance préférentielle le long du plan de réflexion (002). Le déplacement du plan (002) atteste de l'incorporation du fer, dans le réseau ZnO, pour tous les échantillons dopés. Un léger décalage vers le bleu se produit pour les deux échantillons les plus dopés, en raison d'un déséquilibre dans les états chimiques du fer. Les changements physico-chimiques des couches minces, élaborées avec des concentrations plus élevées en dopage ont également été confirmés, par la diminution de l'intensité du NBE, en raison de la présence de moins de lacunes d'oxygène, et par la croissance de la morphologie surfacique en feuilles, observée dans les précédents travaux de l'équipe MANAPSE. Le mode de phonon E₂ (haut) se déplace, révélant un changement dans l'énergie de liaison Zn-O, dû aux défauts de fer. Cette observation a également été confirmée par la variation de la bande interdite des films minces élaborés, extraits des mesures de la photoluminescence. Le spectre optique étudié montre un large facteur de Haze, dans les régions de longueur d'onde plus courtes, et une moyenne de la transmittance totale, à environ 69%, dans les régions du visibles, pour tous les échantillons synthétisés, avec le seuil d'absorption caractéristique du ZnO, à environ 380 nm. La simulation du facteur de Haze, par la théorie de la diffusion scalaire, a été proposée pour deux films synthétisés distincts, à savoir pour le film à meilleur qualité cristalline, (avec un

dopage à 5 % en fer) ayant une transmittance totale supérieure à 70 %, à $\lambda = 550$ nm, et pour l'échantillon à 7 % en fer, pour sa supérieure texture de surface et large facteur de Haze. Les résultats montrent des valeurs trois fois plus importantes, dans les régions de longueurs d'ondes courtes, pour le film le plus texturé, et une diminution du paramètre C corrélé, avec la rugosité quadratique moyenne.

Chapitre IV: Nanomatériaux du ZnO dopé à l'Al par électrodéposition

IV.1 Introduction

Les nanomatériaux font l'objet de recherches intensives, en raison de leurs propriétés uniques, et diverses applications dans des domaines polyvalents. Dans ce chapitre, les propriétés et le mécanisme de croissance des nanomatériaux AZO, ont été étudiés, par la technique de l'électrodéposition, en raison de ses prometteuses alternatives aux matériaux coûteux et rares, comme l'oxyde d'indium-étain (ITO). Pour ce faire, le protocole, les paramètres optimisés, ainsi que les conditions d'élaboration du ZnO et du AZO, seront décrits dans un premier temps. Les variations des propriétés morphologiques, structurelles et optiques du ZnO et du AZO ont été investies, en termes de variabilité de la concentration du cation métallique Al^{3+} , au deçà de 4 %. Ces résultats fournissent des informations fondamentales, sur le mécanisme de croissance, et le contrôle de la forme, de l'oxyde de zinc nanostructuré. L'effet du dopage en Al sur la morphologie, la taille des cristallites, et l'orientation de la croissance a été étudié, par des analyses structurelles, morphologiques et optiques.

Une proposition du processus de croissance des AZO a été suggérée, par l'observation de l'inversion de la polarité. La technique de l'électrodéposition et l'ensemble des caractérisations utilisés dans ce travail, ont précédemment été introduits dans le chapitre II.

IV.2 Elaboration des échantillons Préparation des substrats

Des substrats en FTO ont servi d'électrode de travail, pour l'électrodéposition des nanomatériaux AZO, due à leurs conductivités contrôlables, et bonnes résistivités électriques, allant de $6 \Omega \text{ cm}$ à $8 \Omega \text{ cm}$, et leurs transmittances optiques variant de 70% à 81%, dans le spectre visible.

Le processus de nettoyage des séries de dépôts, ainsi que les dimensions des substrats, sont semblables à ceux décrits dans le chapitre III.

IV.2.2 Préparation des solutions

Les nanomatériaux du ZnO dopé à l'aluminium ont été déposés, sur l'électrode de travail, qui est un substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor, ayant une transmittance optique aux alentours de 70% à 81%, dans la plage de 400 nm à 800 nm.

Le choix de la méthode de l'électrodéposition s'est fait pour sa faible température de dépôt, et sa capacité à moduler la morphologie du matériau dans un système classique à trois électrodes, avec une contre-électrode, en platine (2 cm²), et une électrode de référence, en calomel saturée (SCE=+0,24 Vs. SHE). En outre, différentes études ont indiqué que la valeur potentielle du dépôt de la couche germe devrait avoisiner -1,0 V ou -1,2 V, en référence au SCE ²⁶³.

Les paramètres optimisés sont à un potentiel de -1 V, à 80°C, pour les nitrates de zinc d'une concentration molaire, de 1 mM. La distance entre le substrat FTO, et la contre-électrode, a été maintenue à 3 cm, et le temps de déposition est de 35 minutes.

Les nanomatériaux d'oxyde du zinc dopés à l'aluminium, sont présentés dans ce travail, avec la nomenclature AZO.

Les échantillons avec un pourcentage atomique de l'aluminium de 0%, 2% et 4% ont ensuite subi un traitement thermique à 350°C, sous air, durant une heure.

Le tableau IV-1 représente les diverses masses des nitrates de zinc et d'aluminium, utilisé dans ce travail. Dans un premier temps, la concentration et la masse du précurseur de zinc ont été maintenues constantes, et le rapport molaire de l'aluminium a été varié dans la solution du bain.

Précurseur	Zn(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	
		Concentration atomique 2%	Concentration atomique 4%
Masse (mg)	37,88	0,85	1,7

Tableau IV-1: Masses des précurseurs utilisés par la technique d'électrodéposition.

IV.3 Voltammétrie cyclique

Afin d'étudier l'activité électro-catalytique des électrodes, l'équipement VoltaLab PGZ 301 a été employé, équipé de trois électrodes, dont celle de référence composée de Calomel saturée (SCE=+0,24 Vs SHE), qui a été immergé dans une solution de nitrate de zinc. Le traitement se fait au travers le logiciel Volta Master 4.

Un balayage de potentiel entre -1,5 mV et 0,2 mV a été effectué, et la mesure du courant a été recollée. La mesure de voltammétrie cyclique est relatée dans la figure IV-1. L'électrodéposition de la solution aqueuse du ZnO intrinsèque, à partir de 1 mM du Zn(NO₃)₂,

se produit dans un potentiel négatif. Le pic cathodique est observé autour de -0,61 V, correspondant à la réduction des ions nitrates (NO_3^-), avec des molécules d'eau, converties en ions hydroxydes (équations {30} et {31}). Ces ions hydroxydes (OH^-) augmentent le pH local près de l'électrode de travail ²⁶⁴, et conduisent à la formation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$, en réagissant avec les ions Zn^{2+} , suivie d'une déshydratation, et la transformation en ZnO, comme reporté dans l'équation {32} ²⁶⁵ :

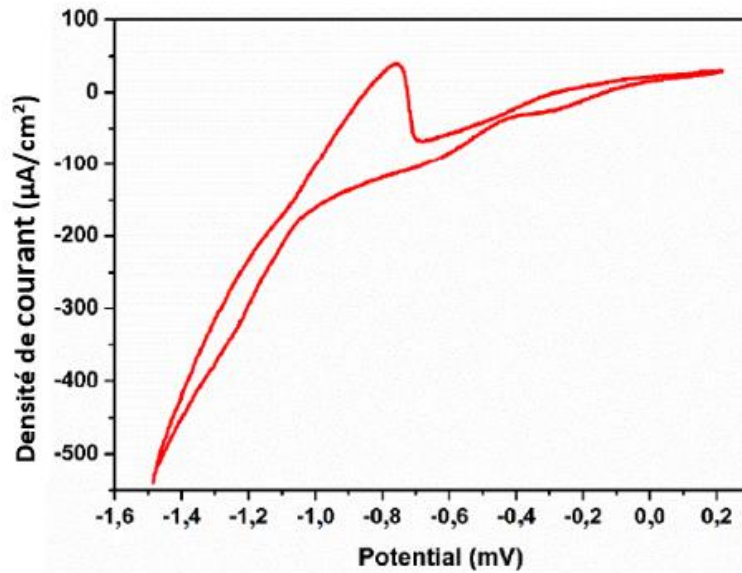
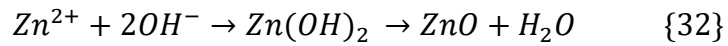
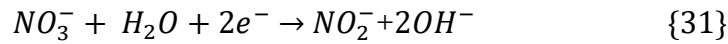
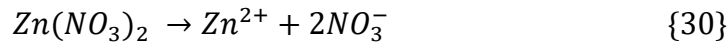


Figure IV-1: Voltampérométrie cyclique J-V caractéristique de l'électrode FTO/substrat de verre pour la solution contenant 0,1 M KCl + 1 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ au pH=5,4.

Pendant le balayage anodique inverse, le pic d'oxydation est observé à -0,8 V, ce qui peut être attribué à la dissolution anodique du zinc métallique. Les ions Al^{3+} présents dans la solution de bain, sont de potentiels matériaux de substitution, et/ou de dopage interstitiel, ne provoquant pas la formation de la phase Al_2O_3 .

IV.4 Propriétés structurales et micro-structurales

IV.4.1 Diffraction aux rayons X

Dans le but d'étudier les différentes phases cristallines présentes dans nos matériaux, et pouvoir soustraire des paramètres structurales, tels que, la taille des cristallites, la contrainte du réseau et la densité de dislocations, le recours à la méthode de diffraction aux rayons X est nécessaire. L'appareil utilisé est le diffractomètre « Bruker », opérant à un voltage d'accélération de 45 kV, un courant de 40 mA, avec un pas d'acquisition de 0,07. Les diffractogrammes ont été obtenus à température ambiante, dans la plage angulaire $30^\circ < \theta < 70^\circ$, et sont reportés dans la figure IV-2. L'identification des phases cristallines se produit en comparant les données expérimentales, à celle de référence (la fiche du comité mixte sur les normes de diffraction des poudres (JCPDS) ou la base de données sur la structure inorganique des cristaux (ICSD), à l'aide du logiciel Highscore plus.

Les analyses structurales ont permis d'affirmer une structure wurtzite hexagonale, portant la fiche JCPDS n° 01-079-0208, pour tous les échantillons. Aucune phase secondaire n'a été observée, dans la limite de détection, de la méthode de diffraction aux rayons X sur poudre. La présence d'un pic intense du FTO est également constatée, marqué en astérisque (*), dans la figure IV-2, due à la grande épaisseur du substrat.

L'intensité des trois pics de réflexion principaux (100), (002), et (101), varie en fonction du dopage, et ce, par la diminution du plan de réflexion (002), et l'augmentation des plans (100) et (101). Cette différence est due à l'alternance du mécanisme de nucléation et de croissance, avec le dopage. Ceci peut également être lié à la variation de l'oxygène dans le bain ²⁶⁶, et au changement de forme des nanomatériaux, comme le montre la figure IV-3 ²⁶⁷.

L'intensité décroissante pour un fort taux de dopage, indique une détérioration de la structure cristalline. Cela peut aussi être causé par la formation de contraintes induites par les différences de rayon ionique, entre le zinc (0,74 Å) et l'aluminium (0,54 Å), ⁷⁷ l'absorption rapide de l'oxygène par l'espèce extrinsèque Al^{3+} , ²⁶⁸ ou par la ségrégation de l'aluminium, dans les limites du grain ^{269 270} (voir le tableau IV-2). Un léger décalage vers la droite est également observé, pour le pic (100), avec le dopage. Ceci confirme l'incorporation de l'aluminium en raison de son électronégativité proche des atomes de zinc.

Le facteur de texture est utilisé pour estimer le degré d'orientation préférentiel, pour les trois principaux pics de réflexion, de nos échantillons élaborés, à partir de la formule de Harris's ²⁷¹ :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} / \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \quad \{33\}$$

Où TC(hkl) est le coefficient de texture d'un plan spécifique (hkl), I(hkl) est l'intensité relative mesurée, I₀(hkl) est l'intensité relative du plan correspondant aux données JCPDS, et n est le nombre total de réflexions considérées.

Le tableau IV-3 résume les coefficients de texture calculés, la taille des cristallites, la densité de dislocations et la contrainte de réseau. On y constate qu'un seul facteur TC(hkl) par échantillon est à une valeur supérieure à l'unité, celui du plan de réflexion (002), pour le film intrinsèque, et (100) pour les échantillons dopés en aluminium. Le premier phénomène s'explique par la direction de croissance préférentielle du plan polaire (002), le long de l'axe c, pour le ZnO nanotige ²⁷², dont la morphologie est confirmée dans les analyses MEB. La seconde évolution s'explique par la diffusion surfacique, due à l'incorporation des ions Al³⁺, et donc leur substitution dans les sites Zn²⁺.

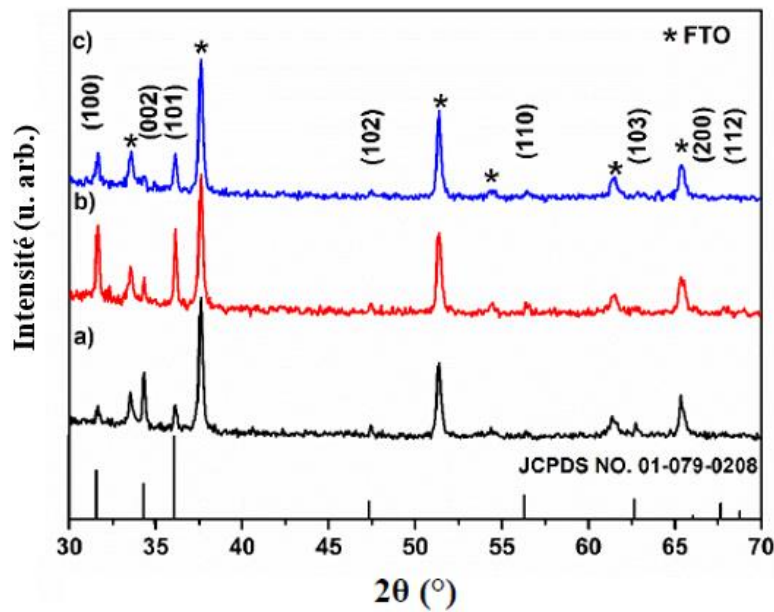


Figure IV-2: Spectres de diffraction des rayons X du ZnO dopé à l'aluminium, électrodéposés sur le substrat FTO, comparés au standard JCPDS du ZnO, à savoir, (a) ZnO (b) 2 % en concentration atomique en aluminium (c) 4 % en concentration atomique en aluminium.

Une diminution de la taille des cristallites est observée avec le dopage, calculé à partir de la formule de Scherrer, reporté dans l'équation {18}. Ceci peut être expliqué par l'apport d'un plus faible rayon ionique de l'Al³⁺, substituant aux ions Zn²⁺, dans la structure ZnO ²⁷³, et par

un ratio plus élevé de défauts dans le réseau, induits par le matériau dopant ²⁷², comme remarqué dans la contrainte du réseau.

Echantillon	Contrainte du réseau $\times 10^{-4}$	TC(hkl)	Taille des cristallites (nm)	Densité de dislocations $\times 10^{-3}$ (nm^{-2})
ZnO non-dopé	9,45	TC(100)=0,68	37	73,05
		TC(002)=1,89		
		TC(101)=0,40		
2%AZO	13,6	TC(100)=1,43	27	1,37
		TC(002)=0,78		
		TC(101)=0,77		
4% AZO	16,8	TC(100)=1,41	21	2,27
		TC(002)=0,81		
		TC(101)=0,77		

Tableau IV-2: Variations de la contrainte du réseau, la taille des cristallites et des coefficients de texture pour les trois principaux pics de réflexion.

IV.4.2 Analyses par microscopie électronique à balayage

Une étude microstructurale a été systématiquement investie, par MEB, permettant de se renseigner sur la forme des grains et agglomérats, ainsi que la taille et la texture du matériau étudié. L'instrument Quanta 200 est utilisé à cet effet, avec une accélération de 30 kV.

La nature de la morphologie des films ZnO et AZO, électrodéposés sur des substrat FTO, est reportée dans la figure IV-3. Le ZnO montre une morphologie de nanotiges, avec des flocons isolés, orientés anisotropiquement, en raison de l'absence du centre d'inversion dans la structure du ZnO wurtzite. Ceci résulte en une asymétrie inhérente, le long de l'axe c ⁷⁷, et en un désaccord de maille entre le substrat FTO, et le matériau électrodéposé ²⁷⁴. L'obtention de la même morphologie hexagonale a été rapportée par d'autres auteurs ²⁷⁵, par l'usage de nitrates et chlorures de zinc, et a été décernée à la concentration du KCl, dans la solution du bain.

Lorsque des ions Al^{3+} sont introduits dans la solution du bain, ils agissent comme précurseurs de Al^{3+} et du OH^- , conduisant à une augmentation de la concentration des ions OH^- formés, et à une quantité moindre d'ions Cl^- , dans la solution du bain. En outre, la formation thermodynamiquement élevée des hydroxydes d'aluminium conduit à un taux de croissance plus rapide le long de l'axe c, par rapport à la croissance latérale. Cela conduit à la formation

de pointes effilées, à une incorporation moindre en Al (NO₃)₃. 9H₂O, au lieu de pointes plates, dans le cas du ZnO intrinsèque, comme représenté dans l'image à plus petite échelle, des nanotiges ZnO, dans la figure IV-3.b'. Le rapport entre la diffusion des ions Zn²⁺ et OH⁻, avec le dopage, devient faible, par rapport à la substitution des ions Al³⁺ aux ions Zn²⁺, ce qui entraîne une diminution de la croissance longitudinale, et une augmentation de la croissance latérale, où les ions Al³⁺, sont préférentiellement adsorbés, donnant lieu à la formation de nano-feuilles bidimensionnelle. Le même constat a été observé par d'autres chercheurs, lors de l'ajout du Al(NO₃)₃, dans la solution de trempe ^{275 276}.

Les figures IV-3.b et IV-3.b' montrent une évolution rapide des nanofeuilles, à partir de nanotiges hexagonales, en raison de la formation thermodynamique élevée d'hydroxyde d'aluminium, en comparaison à l'hydroxyde de zinc ²⁷⁷. Ceci entraîne un chevauchement des faces entre les nanomatériaux, conduisant à une morphologie transitoire.

Lorsqu'une quantité élevée d'aluminium est incorporée dans la solution, la direction de croissance [0001] est abolie, face aux autres orientations préférentielles, telles que [01 $\bar{1}$ 0] ou [1 $\bar{0}$ 10], qui conduisent à la formation de nanofeuilles ^{278 279}, avec des particules de plus grandes tailles, comme le montrent les figures IV-3.c et IV-3.c'.

Les données de la figure IV-4 sont traitées par le logiciel d'analyse ImageJ, qui permet la détermination de la distribution des nanotiges, en fonction de leur diamètre, sous forme d'histogramme.

Les deux échantillons ZnO et 2% AZO, présentent une distribution différente, du diamètre des nanotiges, selon le type du métal incorporé dans le matériau, avec un maximum d'environ 11,95 µm et 13,95 µm, respectivement pour le ZnO et le AZO.

La figure IV-5 illustre le mécanisme de croissance proposé, des échantillons synthétisés. La croissance des nanomatériaux ZnO dépend de ses caractéristiques thermodynamiques, c'est-à-dire de la structure interne du ZnO, et de ses caractéristiques cinétiques, qui sont reliés à l'utilisation d'agents de coiffage, contrôlant les taux de croissance des différentes facettes du cristal, et la concentration des ions OH⁻ ²⁴⁴.

Pendant l'électrodéposition, la réaction entre Zn²⁺ et OH⁻, conduit à la formation d'adatoms qui sont des ions coordonnés tétraédriques $Zn(OH)_4^{2-}$ formant l'unité de croissance à la surface du substrat ^{281 282}. Ensuite, les ions additionnels $Zn(OH)_4^{2-}$ sont adsorbés à la surface du substrat et diffusent, suivi de la nucléation des agrégats Zn²⁺ et O²⁻ qui s'adsorbent dans la monocouche. Les molécules précurseurs présentes dans la solution de bain, sont ensuite adsorbées dans la monocouche,

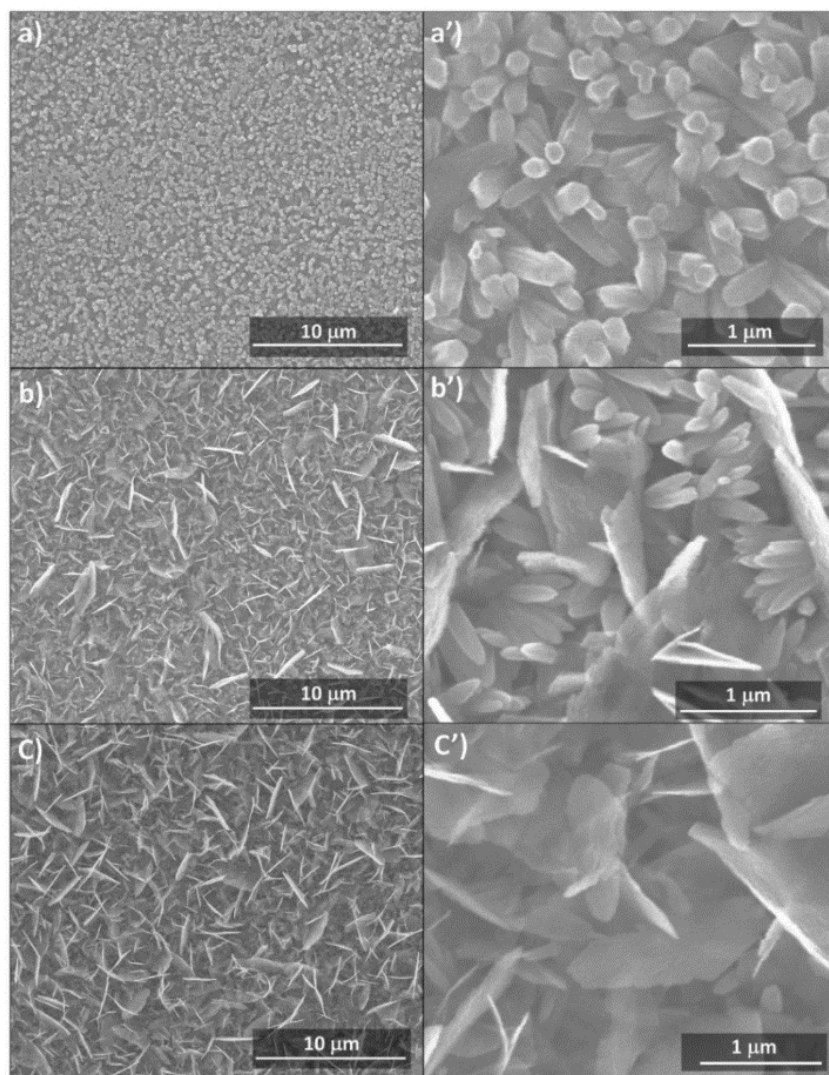


Figure IV-3 : Vue du dessus des images MEB des nanotiges ZnO et des nanofeuilles AZO, électrodéposés sur des substrats FTO à fort et faible grossissement : (a)(a') ZnO non dopé, (b)(b') ZnO dopé à 2 % en concentration d'aluminium et (c) (c') ZnO dopé à 4 % en concentration d'aluminium.

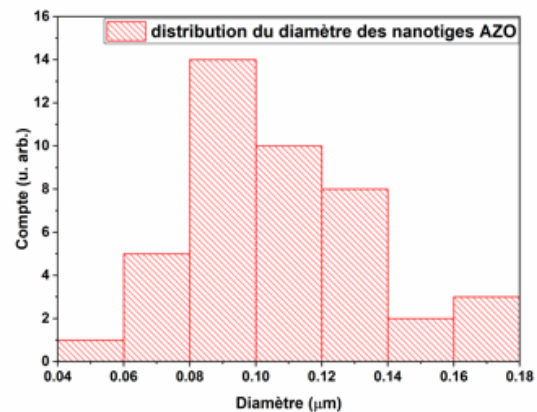
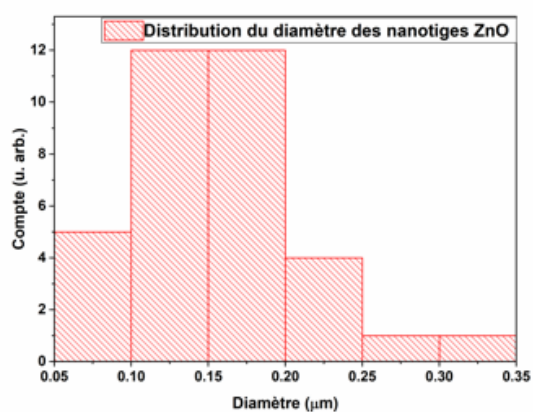


Figure IV-4: Histogramme de distribution du diamètre des nanotiges pour : (a) ZnO et (b) AZO.

conduisant à la constitution d'autres surfaces polaires, couche par couche, le long des directions $\pm [0001]$, où la surface à terminaison- O^{2-} permutera, en la surface de terminaison Zn^{2+} , et vice versa. Les agrégats d'ions Zn^{2+} et O^{2-} , constituent la nucléation dans le noyau de la structure wurtzite, tandis que les agrégats d'ions OH^- et Zn^{2+} restent à la surface du ZnO. La croissance rapide le long des directions $\pm [0001]$, conduit à la formation de nanotiges ZnO, ayant une forte population de faces non polaires, par rapport aux faces polaires $\{0001\}$, tels que les surfaces $\{2110\}$ et $\{1100\}$. Ce mécanisme est illustré dans la figure IV-5.a.

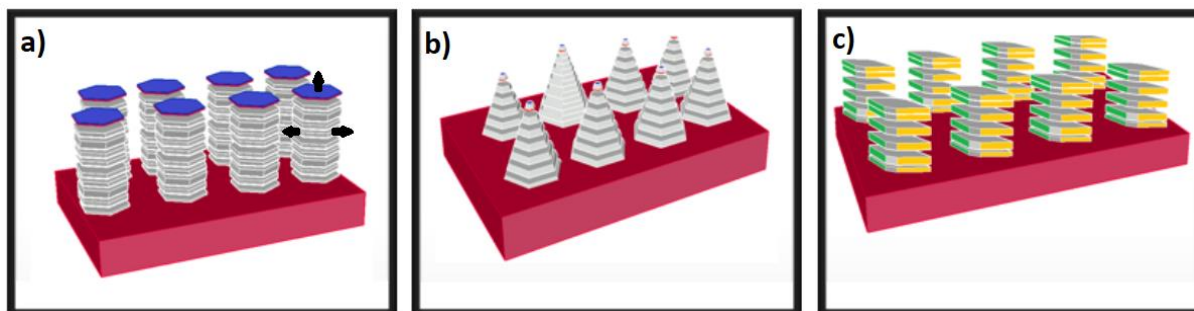


Figure IV-5 : Mécanismes de croissance des nanotiges ZnO et des nanofeuilles AZO. Les flèches indiquent les directions de croissance du ZnO hexagonal, respectivement : en haut pour la direction $[0001]$, à gauche pour la direction $[10\bar{1}0]$, marqué en vert dans la figure (c), à droite pour la direction $[1\bar{1}00]$, marqué en jaune dans la figure (c). (a) Nanotiges du ZnO sur les substrats FTO en utilisant 0,1 M KCl et 1mM $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. (b) Effet des ions OH^- et des hydroxydes d'aluminium observé à 2 % AZO. (c) Effet des ions Al^{3+} observé à 4 % AZO.

Lorsque les ions Al^{3+} sont ajoutés à la solution, deux phénomènes se produisent : les pointes des nanotiges ZnO passent de plates à coniques (figure IV-5.b) et une évolution des nanofeuilles à partir de nanotiges se produit, dans la surface à terminaison d'oxygène, entre le substrat et les nanotiges, conduisant ainsi à une inversion de polarité. La figure IV-5.b représente le mécanisme conduisant à des nanotiges courtes et épaisses, à pointes coniques. Les ions négatifs OH^- et Cl^- sont adsorbés sur la surface à terminaison Zn (0001), par des forces électrostatiques²⁸², entraînant une diminution de la croissance des cristaux, le long de l'axe c, et une augmentation de la croissance aux directions latérales, $[10\bar{1}0]$ et $[\bar{1}100]$. La direction de croissance latérale devient plus imposante, par la présence de plus d'ions OH^- , en raison de la dissolution du nitrate d'aluminium, dans la solution de bain, ce qui empêche l'incorporation efficace des nouveaux amas, produits dans les cristaux ZnO²⁸⁰. La croissance abrupte le long de la direction longitudinale, par rapport à la direction latérale, conduit à un changement dans la forme des pointes, de plate à conique, et le rapport de forme moyen (hauteur/largeur) des nanotiges ZnO diminue. Ces derniers deviennent plus courts, et plus épais²⁸⁰.

La figure IV-5.c illustre l'inversion du mécanisme de croissance, par le dopage en aluminium. La majorité des ions d'aluminium substituent aux ions de zinc, du fait de la formation

thermodynamique élevée, d'hydroxyde d'aluminium, en comparaison à l'hydroxyde de zinc ²⁷⁷. Les ions Al^{3+} créent des noyaux, avec une inversion de la direction de croissance, à la surface, ce qui entraîne une inversion de polarité, quelle que soit l'orientation du substrat, comme illustré dans la figure IV-3.b'. L'inversion de la polarité de surface, par le dopage en aluminium, a été reporté par Kabisch et al., se produisant à la toute première interface entre le substrat et le ZnO, par des mesures de spectroscopie de photoélectrons à rayons X et à angle variable (AVXPS) ²⁸³. Adachi et al. rendent la cause de ce phénomène à la production d'aluminium, au stade de la nucléation, par l'adsorption d'Al (ou Al-O), sur la surface du substrat de saphir ²⁸⁴.

La formation de l'aluminium s'opère entre le substrat FTO et la couche ZnO, comme indiqué dans la figure IV-3.b'. Ce changement de polarité, de la surface à terminaison de zinc, à la surface à terminaison d'oxygène, se produit dans notre cas, au stade de la nucléation, puisqu'il n'y a aucune couche composite d' Al_xZnO_y , observée dans la caractérisation de DRX, qui confirme la présence de la couche d'interface. Cette hypothèse confirme les résultats observés par Adachi et al., à travers la spectroscopie de dispersion d'ions par collision coaxiale (CAICISS) ²⁸³.

IV.5 Propriétés optiques par spectrophotomètre UV-Vis-NIR

Les propriétés optiques des films synthétisés ont été étudiées, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR, dont les résultats sont présentés dans la figure IV-6. Les spectres de transmission de chaque matériau, sont corrigés par la soustraction de l'effet du substrat FTO, comme reporté dans l'équation {22}.

Tous les échantillons étudiés montrent une bonne transmission optique, autour de 80%, de 500 nm à 800 nm, et une forte absorption dans la région UV et au bord d'absorption, avec un léger décalage vers le rouge, pour les échantillons dopés. Ceci peut être attribué à la diffusion d'une fraction de la lumière, par l'agent de coiffage, et au changement de forme des nanomatériaux. En outre, une forte augmentation de l'intensité d'absorption, au seuil d'absorption est observée pour le ZnO intrinsèque, en comparaison au matériau dopé, ce qui atteste de la dégradation de la cristallinité, due probablement à la présence de plus de centres de nucléation avec le dopage.

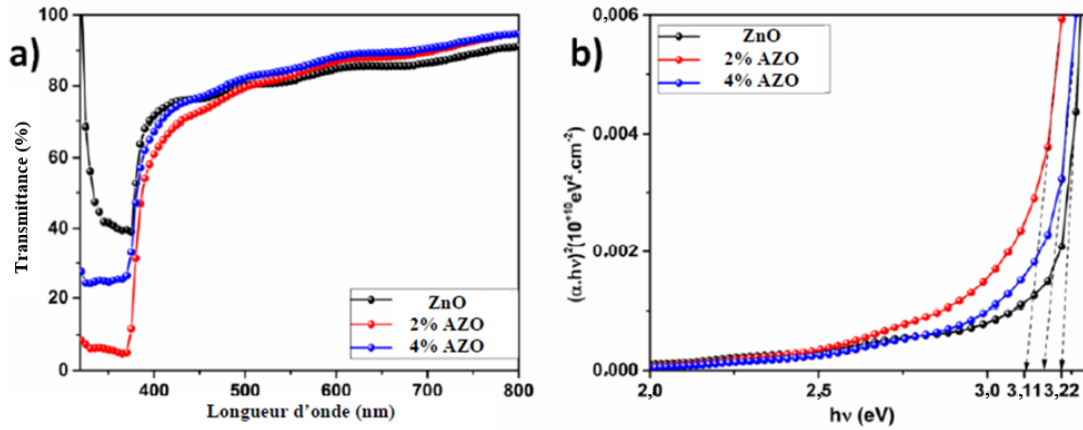


Figure IV-6: (a) Spectres de transmittance de l'UV au visible du ZnO et du AZO à différents pourcentages du dopant. (b) Évolution de la bande interdite en fonction de la concentration en aluminium.

La variation de l'énergie du gap des échantillons ZnO et AZO, est représentée dans la figure IV-6.b, suivant l'équation {23}. La bande interdite optique est obtenue par le traçage de $(\alpha h\nu)^2$, en fonction de $h\nu$, et l'extrapolation de la courbe, à l'axe des abscisses. L'énergie du gap obtenue pour l'échantillon à 2% AZO est de 3,1 eV, ce qui correspond aux valeurs obtenues dans la littérature, et est attribuée aux transitions optiques entre la bande de valence, et le niveau donneur localisé sous la bande de conduction²⁸⁵. La rétrogradation de la bande interdite, dans le cas de faible quantité de dopage, peut être due à la diminution du confinement quantique, avec l'augmentation de la taille des cristallites, à mesure que la morphologie change des nanotiges, aux nanofeuilles. Le décalage vers le bleu de la bande interdite, avec une valeur de 3,16 eV, pour le dopage le plus élevé, peut s'expliquer par une forte concentration des porteurs de charge, ce qui entraîne une augmentation de la population dans le bas de la bande de conduction, en raison de l'effet Burstein-Moss²⁸⁶.

IV.6 Conclusion

Les nanotiges i-ZnO et les nanofeuilles AZO ont été élaborées avec succès, par co-déposition électrochimique, de solutions de nitrates d'aluminium et de zinc, à 80 °C, sous une tension appliquée de -1,0 V. Les propriétés voltamétriques, structurales, morphologiques et optiques du ZnO et des AZO, ont été étudiées. Les diffractogrammes obtenus, attestent que tous les échantillons électrodéposés ont une structure hexagonale, de type wurtzite. Les coefficients de texture calculés, confirment un changement d'orientation préférentielle lors du dopage, du plan (002) pour le ZnO, au plan de réfraction (100), pour les nanomatériaux AZO. En outre, une

diminution de la taille des cristallites, et une augmentation de la déformation du réseau ont également été observées, en raison de la substitution des ions Al^{3+} , de faibles rayons ioniques, comparativement aux ions Zn^{2+} , dans la structure du réseau ZnO.

L'évolution des mécanismes de nucléation et de croissance, avec le dopage, a également été confirmé par l'analyse MEB, où les nanofeuilles du AZO bidimensionnelles, avec de larges surfaces, ont été imbriquées, dans la croissance anisotrope des nanotiges ZnO unidimensionnelles. L'influence du dopant dans la solution du bain, en termes de diminution de la concentration des nitrates de zinc, et de l'augmentation de la concentration des ions OH^- , s'adsorbant préférentiellement dans le plan (001), a été rapportée être l'un des principaux facteurs impactant la croissance des nanotiges coniques, en surplus de l'orientation de croissance abolie le long de l'axe c, en raison des amas ZnO nouvellement formés, qui ne peuvent pas être efficacement incorporés dans les cristaux ZnO.

Enfin, il est reporté que les ions OH^- et Al^{3+} jouent un rôle majeur dans le mécanisme de nucléation et de croissance, le long des directions latérales, conduisant à un processus de croissance cinétique, au lieu d'un processus de croissance thermodynamique. Les caractérisations optiques des matériaux dopés, montrent un léger décalage des pics vers le rouge, de la région proche des UV, une diminution de la transmission dans la région UV, ainsi qu'une progression dans la plage du visible, en comparaison aux nanotiges ZnO intrinsèques.

Chapitre V : Films minces CsPbBr_3 par revêtement par centrifugation

V.1 Introduction

Le recours aux matériaux pérovskites pour des applications optoélectroniques, notamment dans le domaine des cellules solaires, suscite un intérêt croissant en raison de leur rendement élevé en conversion de puissance (PCE). Parmi ces matériaux, les bromures de plomb au césium, en particulier le CsPbBr₃, se distinguent par leur excellente stabilité face à l'humidité, à l'oxygène et aux contraintes thermiques. L'optimisation des performances photovoltaïques des dispositifs à base de pérovskites repose sur une compréhension approfondie des mécanismes fondamentaux qui régissent leur fonctionnement, ainsi que des interactions entre les différentes couches qui composent l'architecture du dispositif. Dans ce contexte, la présente étude s'intéresse à la synthèse et à l'analyse des propriétés structurales, morphologiques et optiques de films minces de pérovskite CsPbBr₃, élaborés par la technique de revêtement par centrifugation (spin coating) sous atmosphère inerte. En parallèle, une approche de simulation numérique a été menée, intégrant des nanotubes de carbone (CNT) en tant que couche de transport de trous (HTL), en raison de leur excellente conductivité électrique, leur stabilité chimique et leur aptitude à réduire les pertes par recombinaison. L'ajustement des paramètres cristallins a été réalisé à l'aide de la méthode de Pawley, permettant d'identifier la structure cristalline précise des films obtenus. Les spectres d'absorbance UV-Vis et de photoluminescence (PL) ont été étudiés afin d'évaluer les propriétés optiques du matériau, notamment la bande interdite. L'influence de l'épaisseur et de la densité des défauts de la couche absorbante CsPbBr₃ sur les performances de cellules solaires de type FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT a été simulée à l'aide du logiciel SCAPS-1D, dans le but d'optimiser l'efficacité photovoltaïque du dispositif. Cette recherche vise ainsi à contribuer à l'amélioration de la conception des cellules solaires à base de pérovskites inorganiques, en optimisant à la fois le rendement de conversion de puissance (PCE) et la stabilité à long terme. Dans un premier temps, les conditions de dépôt et les paramètres optimisés seront présentés, suivis des méthodes de caractérisation appliquées aux couches minces de CsPbBr₃, ainsi que de la stratégie de simulation numérique employée.

V.2 Elaboration des échantillons

V.2.1 Préparation des substrats

Les substrats FTO ont été utilisés pour le dépôt de l'absorbeur CsPbBr₃, par revêtement par centrifugation. Les substrats ont précédemment été nettoyés avant toute utilisation, et ce respectivement, sous sonification pendant 15 min, avec une solution Hellmanex à 2 %, avec de l'acétone et ensuite de l'éthanol, afin d'éliminer graisses et molécules résiduelles. Enfin, les substrats ont été séchés dans un four à 50°C.

V.2.2 Préparation des solutions

Les couches minces CsPbBr₃ ont été élaboré, par revêtement par centrifugation, sous argon, dans une boîte à gants, afin de préserver toute dégradation possible.

Le protocole opératoire a consisté en des rapports molaires appropriés de CsBr (pureté = 99,999%), et PbBr₂ (pureté=98%). Tous les produits ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Les masses sont résumés dans le tableau V-1. Les précurseurs ont été dissous dans 48% de Diméthylsulfoxyde (DMSO), et 52% de N,N-Diméthylformamide (DMF). Ensuite la solution a été rigoureusement remuée, à 80 °C, pendant 24 heures.

Les films ont été élaborés à l'intérieur de la boîte à gants, sous atmosphère inerte, avec une pression d'O₂ et de l'H₂O inférieures à 2 ppm, à une rotation de 5 000 tr/min, pendant 30 s. Par la suite, les films ont été séchés et recuits, à 90°C, pendant 30 min. Enfin, les échantillons ont été conservés, dans la boîte à gants, avant toute analyse.

CsBr (mg)	PbBr ₂ (mg)
0,1	0,1

Tableau V-1: Masses des précurseurs utilisés par la technique de revêtement par centrifugation.

V.3 Propriétés structurales et micro-structurales

V.3.1 Diffraction aux rayons X

La figure V-1.a présente l'analyse par rayons X, du film CsPbBr₃. Le diffractogramme obtenu révèle plusieurs pics de diffraction, centrés à 15,21°, 21,6° et 30,6°, attribués respectivement

aux plans de réfraction (110), (020) et (220). Le symbole de l'astérisque définit la contribution du substrat. Aucune phase binaire n'est observée, dans la limite de détection de l'instrument. L'intensité du pic de réfraction (220) est relativement élevée, par rapport aux données de la littérature, ce qui indique une croissance préférentielle le long de cette direction.

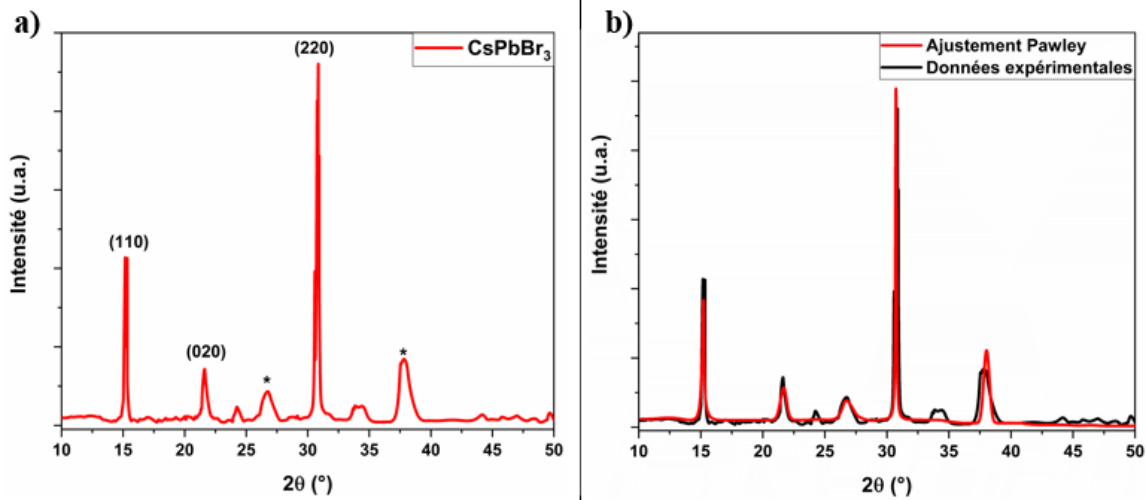


Figure V-1: (a) Profil de DRX de la couche mince CsPbBr₃. (b) Spectres de diffraction des rayons X des données expérimentales et de l'ajustement par la méthode Pawley.

La structure cristalline des résultats de DRX obtenus est orthorhombique, relative au groupe spatial Pnma¹⁶⁴. La figure V-1.b représente les résultats expérimentaux de DRX et l'ajustement de la structure du film CsPbBr₃, par la méthode de Pawley. Les résultats théoriques sont en bonne concordance avec la simulation obtenue. Les paramètres de la maille ont été extraites, de l'ajustement de Pawley, et sont : $a=8,25 \text{ \AA}$, $b=11,7 \text{ \AA}$ et $c=8,21 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont très proches de celles de la littérature¹⁶⁴.

V.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

L'image MEB du film mince de CsPbBr₃ obtenu par centrifugation révèle une morphologie de surface homogène dans la figure V-2, caractérisée par des grains de faibles dimensions répartis de manière uniforme sur l'ensemble du substrat. Cette distribution régulière des grains suggère une croissance contrôlée et un processus de dépôt bien maîtrisé. La bonne adhérence du film au substrat FTO est également mise en évidence par l'absence de fissures, de décollements ou de zones non recouvertes, ce qui témoigne d'un bon mouillage de la solution précurseur sur le

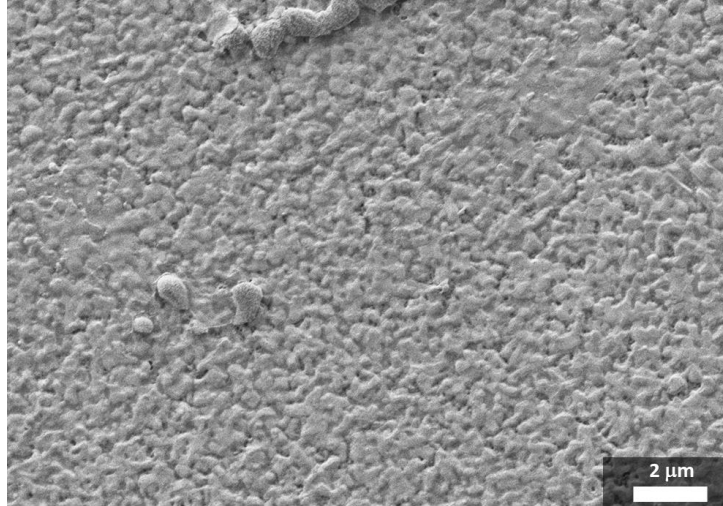


Figure V-2: Image MEB du film CsPbBr_3 déposé par revêtement par centrifugation.

substrat au cours du processus de centrifugation. De plus, la couverture surfacique est continue et dense, condition essentielle pour garantir de bonnes propriétés électroniques et optiques, en particulier dans le cadre d'applications photovoltaïques ou en optoélectronique. L'échelle fournie (2 μm) permet d'estimer que la taille des grains se situe dans la gamme nanométrique à sub-micrométrique, ce qui est favorable à la réduction des recombinaisons de charges et à l'amélioration des performances des dispositifs.

V.4 Propriétés optiques

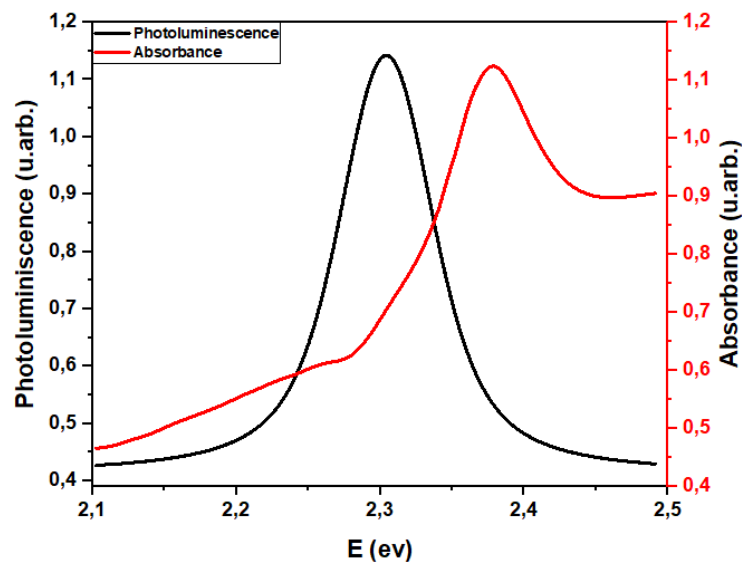


Figure V-3: Spectre de l'absorbance et de Photoluminescence à température ambiante.

Le spectre optique obtenu à température ambiante pour le film CsPbBr₃ met en évidence à la fois les propriétés d'absorbance et de photoluminescence du matériau dans la figure V-3. On observe une augmentation progressive de l'absorbance atteignant un seuil à 2,37 eV, avec une légère caractéristique excitonique autour de 2,26 eV, traduisant la présence d'états liés excitoniques dans la structure. La courbe de photoluminescence révèle un pic d'émission centré à 2,3 eV avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 20,66 nm, ce qui reflète une émission relativement nette, caractéristique d'une bonne qualité optique. Le décalage entre le pic d'absorbance et celui de la photoluminescence connue sous le nom de décalage de Stokes est typique des semi-conducteurs à pérovskites, et témoigne de processus de relaxation non radiatifs précédant l'émission photonique. Ce phénomène peut également être lié à la diffusion spectrale ainsi qu'aux processus excitoniques présents dans le matériau, soulignant la complexité des mécanismes d'interaction lumière-matière au sein de cette pérovskite ²⁸⁷.

V.5 Simulation par SCAPS-1D

Dans cette étude, une cellule solaire à pérovskite de type n-p en configuration planaire a été considérée, avec l'architecture suivante : FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/électrode. Dans cette structure, le substrat conducteur transparent est constitué d'un verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Le TiO₂ fait office de couche de transport d'électrons et de barrière aux trous, tandis que la pérovskite CsPbBr₃ joue le rôle d'absorbeur de lumière. La couche CNT sert de couche de transport des trous ou de barrière aux électrons, selon la configuration choisie. Enfin, l'or (Au) est utilisé comme électrode.

Les simulations sont effectuées sous un spectre solaire standard AM 1.5, avec une puissance d'irradiation de 100 mW/cm². Les performances des cellules sont évaluées en résolvant les équations fondamentales de la physique des semi-conducteurs, qui gouvernent le transport des charges. Ces équations, dont l'équation de Poisson (Éq.34), sont présentées ci-dessous.

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{q}{\varepsilon} [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^- + p_t(x) - n_t(x)] \quad \{34\}$$

où Ψ représente le potentiel électrostatique, q la charge élémentaire de l'électron, ε la constante diélectrique du matériau semi-conducteur, p (n) la concentration en trous (électrons), N_A (N_D) la densité des accepteurs (donneurs) ionisés, n_t (p_t) la concentration des électrons (trous) piégés, et x la coordonnée spatiale. Équations de continuité des électrons (Équation 35) et des trous (Éq. 36) :

$$\frac{dn_p}{dt} = G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + n_p \mu_n \frac{dE}{dx} + \mu_n E \frac{dn_p}{dx} + D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} \quad \{35\}$$

$$\frac{dp_n}{dt} = G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} + p_n \mu_p \frac{dE}{dx} + \mu_p E \frac{dp_n}{dx} + D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} \quad \{36\}$$

où G_n et G_p sont les taux de génération des électrons et des trous, n_p et p_n sont les concentrations d'électrons et de trous dans les régions p et n, respectivement, n_{p0} et p_{n0} sont les concentrations d'électrons et de trous en équilibre dans les régions p et n, τ_n et τ_p désignent les durées de vie des électrons et des trous, μ_p et μ_n sont les mobilités des trous et des électrons, E est le champ électrique, D_n et D_p sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous. Le transport des porteurs se produisant par dérive et diffusion pour les électrons (Éq. 37) et les trous (Éq. 38) est exprimé comme suit :

$$J_n(x) = qn\mu_n E + qD_n \frac{dn}{dx} = n\mu_n \frac{dE_{Fn}}{dx} \quad \{37\}$$

$$J_p(x) = qp\mu_p E - qD_p \frac{dp}{dx} = p\mu_p \frac{dE_{Fp}}{dx} \quad \{38\}$$

où E_{Fn} et E_{Fp} sont les niveaux quasi-Fermi pour les électrons et les trous. Les paramètres physiques utilisés dans la simulation des cellules solaires à pérovskite (PSCs) sont répertoriés dans le tableau 1 ^{206 290 291 215 288}.

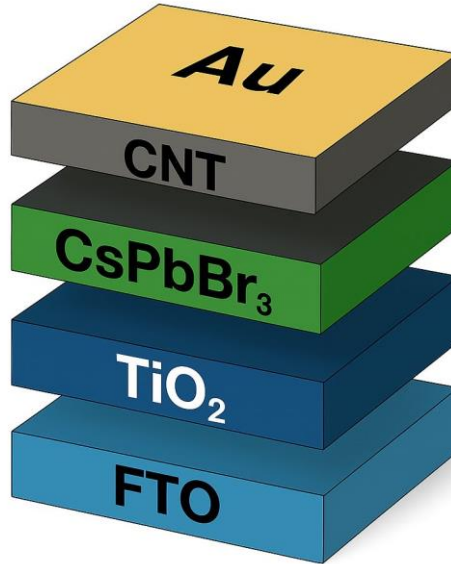


Figure V-4 : Représentation de la structure du dispositif PSC modélisé dans cette étude.

Parameters	FTO	TiO ₂	CsPbBr ₃	CNT
Epaisseur (μm)	variable	variable	Variable	Variable
Energie du gap (eV)	3,5	2,12	2,3	3,00
Affinités électroniques (eV)	4.0	3,9	3,6	2,50
Permittivité diélectrique (Fa/m)	9,0	6,0	6,5	12,5
Densités d'états effectives de la bande de conduction N _c (cm ⁻³)	2,2×10 ¹⁸	1×10 ¹⁹	2×10 ¹⁸	2,2×10 ¹⁸
Densités d'états effectives de la bande de valence N _v (cm ⁻³)	1,8×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	2×10 ¹⁸	1,8×10 ¹⁹
Vitesse thermique des électrons (cm s ⁻¹)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Vitesse thermique des trous (cm s ⁻¹)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Mobilité des électrons (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	20	2	2	2,5
Mobilité des trous (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1	2	2	100
Densité de donneurs uniforme peu profond N _D (cm ⁻³)	2×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	0	0
Densité d'accepteurs uniforme peu profond N _A (cm ⁻³)	0	0	1×10 ¹⁹	1×10 ¹⁸
Densité des défauts N _t (cm ⁻³)	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁵

Tableau V-2 : Liste des paramètres utilisés dans la simulation

Contacts métalliques	Fonction de travail (eV)
Cu	4,65
Fe	4,81
C	5
Au	5,1
Ni	5,5
Pt	5,7

Tableau V-3 : Contacts arrière utilisés dans la simulation.

V.5.1 Influence de l'oxyde conducteur transparent

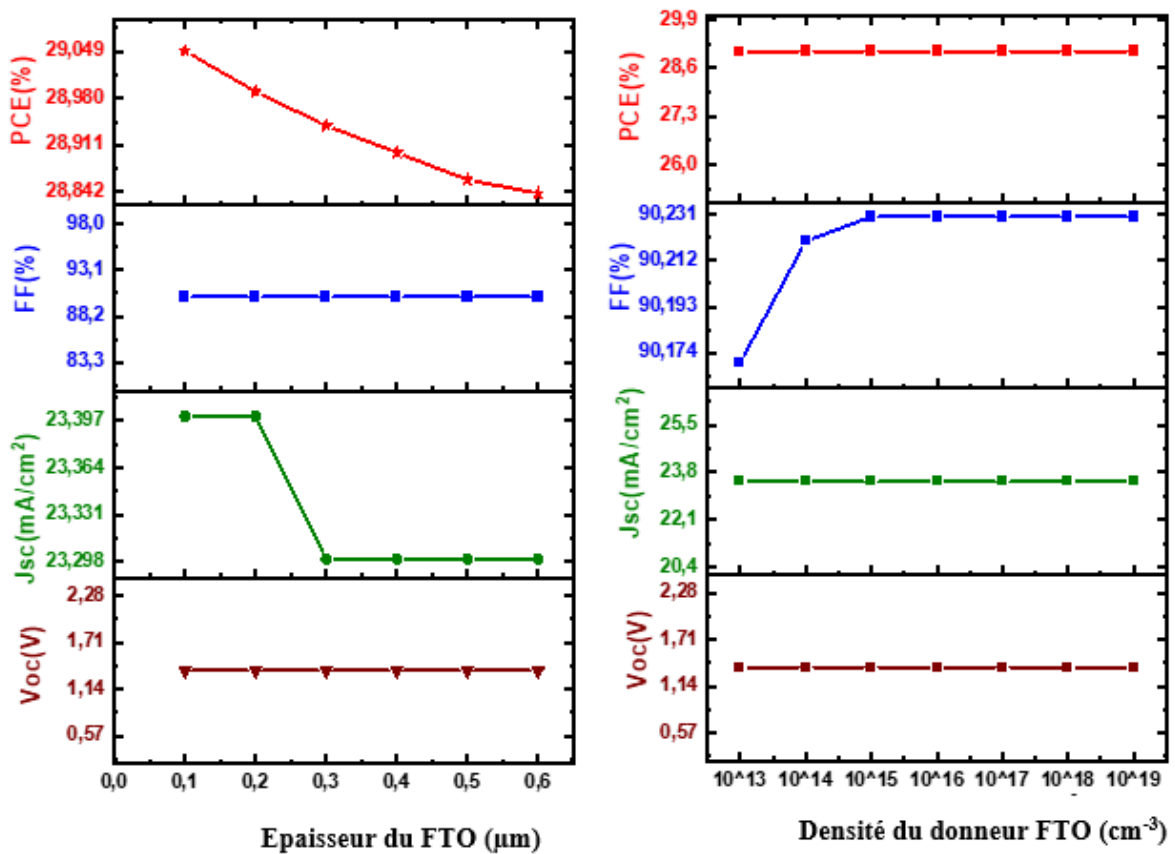


Figure V-5 : Variation des paramètres de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur et de la densité de donneurs de la couche FTO.

La fabrication des cellules solaires à pérovskite (PSC) commence par une étape essentielle qui consiste à optimiser les électrodes conductrices transparentes. Dans cette étude, l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) a été choisi en raison de sa grande stabilité thermique, atteignant les 500 °C, ainsi que de sa résistance chimique supérieure à celle de matériaux concurrents. L'épaisseur du revêtement de FTO appliqué sur les substrats en verre influence directement deux propriétés fondamentales, à savoir la résistivité de surface et la transparence optique du film. Une augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution de la résistivité de surface, ce qui réduit la résistance série dans les dispositifs PSC. Cette réduction améliore le courant de court-circuit (J_{SC}) et le rendement de conversion de puissance (PCE).

En revanche, une épaisseur plus importante du film de FTO provoque une absorption plus élevée du rayonnement incident, limitant ainsi la quantité de lumière qui atteint l'absorbeur à pérovskite. Afin de compenser cet effet, la densité de dopage donneur du FTO est ajustée. La figure V-5 met en évidence l'impact combiné de l'épaisseur et de la densité de dopage donneur du FTO sur les performances des cellules photovoltaïques.

Conformément aux caractéristiques des FTO disponibles dans le commerce, l'épaisseur a été modifiée entre 100 et 600 nanomètres. Une diminution du rendement, de l'ordre de 0,2 %, a été observée à mesure que l'épaisseur augmentait. Cette baisse est liée à une réduction progressive du J_{SC} , conséquence d'une transmission lumineuse amoindrie vers la couche absorbante à base de pérovskite. Le facteur de remplissage (FF) restant relativement stable, il est possible de conclure que la résistivité de surface du FTO ne varie pas de façon significative dans cette gamme d'épaisseurs. Par ailleurs, comme cette variation n'influence pas les niveaux d'énergie du matériau, la tension en circuit ouvert (V_{OC}) reste constante.

V.5.2 Influence de la couche de transport d'électrons (ETL)

Les cellules solaires à pérovskite (PSC) constituent une évolution directe des cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC). Parmi les différentes architectures possibles, le dioxyde de titane (TiO₂) est largement utilisé comme couche de transport d'électrons (ETL) dans les PSC, en raison de ses propriétés favorables. Le TiO₂ assure plusieurs fonctions essentielles (i) il sert de substrat pour la croissance uniforme de la couche de pérovskite, (ii) il absorbe les rayons ultraviolets, protégeant ainsi la couche de pérovskite CsPbBr₃, (iii) il agit comme barrière au transport des trous, (iv) il favorise la dissociation des excitons à l'interface TiO₂/CsPbBr₃. Dans cette optique, l'optimisation de l'épaisseur et de la densité de

dopage donneur du film de TiO₂ est cruciale pour améliorer les performances des PSCs. La figure V-6 présente l'influence de ces deux paramètres sur les performances photovoltaïques. L'épaisseur du TiO₂ a été modulée entre 20 et 200 nm. Une augmentation de l'épaisseur entraîne une baisse d'environ 0,5 % du PCE, principalement attribuée à une diminution du JSC. La tension en circuit ouvert (VCO) et le facteur de remplissage restant relativement constants. Cette baisse du JSC peut être expliquée par une réduction de la mobilité des électrons et de leur longueur de diffusion, due à une accumulation de défauts pièges dans les films de TiO₂ plus épais. Il est toutefois techniquement difficile et coûteux de déposer des films minces de TiO₂ (inférieurs à 45 nm) exempts de défauts, nécessitant des techniques de dépôt de haute précision. Par ailleurs, une épaisseur plus importante du TiO₂ réduit la quantité de lumière atteignant l'absorbeur à base de CsPbBr₃, limitant ainsi la génération de porteurs photo-induits et, par conséquent, le JSC. Pour remédier à cela, plusieurs équipes de recherche ont exploré le dopage du TiO₂ comme stratégie pour améliorer la mobilité électronique et la longueur de diffusion des charges. Lorsqu'une densité de dopage donneur élevée ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) est atteinte, une légère augmentation du PCE, d'environ 0,15 %, est observée, en corrélation avec une amélioration du JSC. En revanche, le VOC demeure globalement inchangé malgré la variation de la densité de dopage

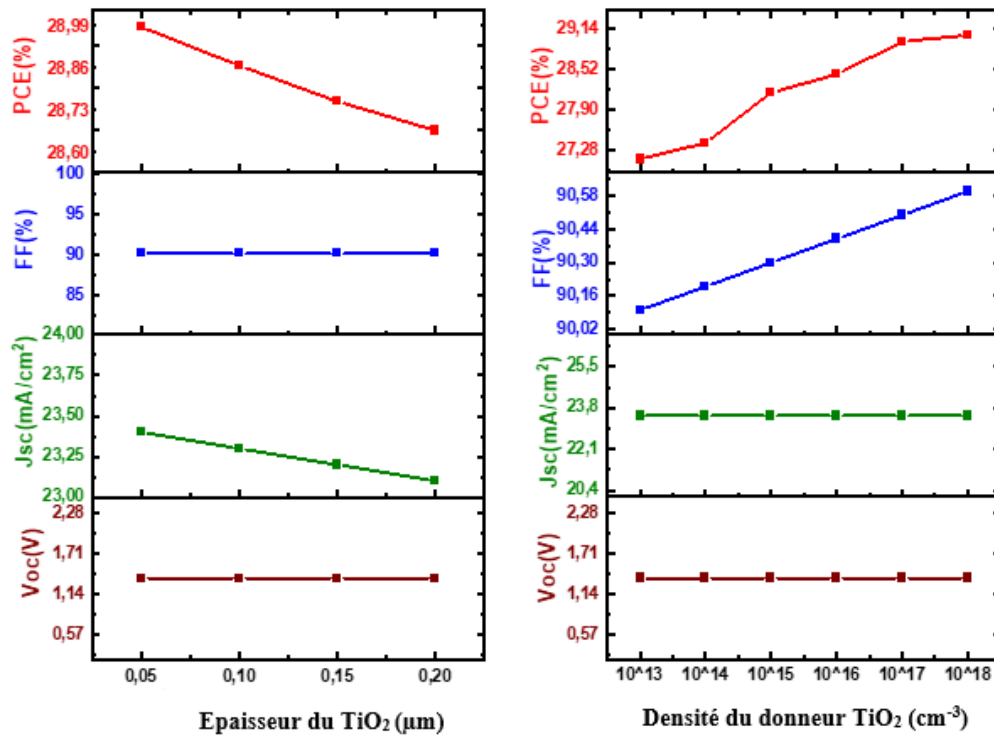


Figure V-6. Épaisseur et densité de donneurs de la couche TiO₂ en fonction de différents paramètres photovoltaïques.

V.5.3 Influence de l'absorbeur de lumière pérovskite CsPbBr₃

La figure V-7.a montre que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante de pérovskite, de 0,1 μm à 1 μm , entraîne une amélioration significative des performances de la cellule. Le PCE augmente de manière rapide jusqu'à environ 0,6 μm , puis tend vers une saturation, indiquant un seuil au-delà duquel l'augmentation de l'épaisseur n'apporte plus de gain significatif. Cette évolution est principalement liée à l'amélioration de la génération de photoporteurs, comme le montre l'augmentation du Jsc. Le FF suit une tendance croissante, traduisant une réduction des pertes résistives et une amélioration de la collection des porteurs de charge. En revanche, la Voc diminue légèrement avec l'épaisseur, probablement en raison de la recombinaison accrue dans les couches plus épaisses, qui allonge le parcours des porteurs de charge. Ces résultats suggèrent l'existence d'une épaisseur optimale autour de 0,6 à 0,9 μm pour un compromis idéal entre absorption lumineuse et recombinaison. La figure V-7.b illustre l'influence de la densité de défauts dans la couche de pérovskite sur les performances de la cellule. L'augmentation de cette densité de défaut de la pérovskite entraîne une dégradation marquée de tous les paramètres photovoltaïques. Le rendement PCE décroît de façon quasi linéaire, en raison d'une diminution simultanée de Voc, Jsc et FF. Cette tendance s'explique par la recombinaison non radiative accrue des porteurs aux niveaux de pièges induits par les défauts, ce qui réduit la durée de vie des porteurs minoritaires. La baisse de Voc est particulièrement significative, soulignant la sensibilité de ce paramètre à la qualité cristalline du matériau. Ces résultats confirment l'importance cruciale du contrôle des défauts dans l'absorbeur, pour garantir des performances élevées. La figure V-7.c examine l'impact de la température de fonctionnement sur les paramètres photovoltaïques. Une élévation de la température de 300 K à 400 K induit une dégradation progressive des performances. Le PCE diminue, principalement en raison de la baisse significative de la tension Voc, conséquence directe de l'augmentation de la recombinaison thermique et de l'élargissement de la distribution d'énergie des porteurs de charge. Le facteur de remplissage FF est également affecté, traduisant une augmentation des pertes de série ou de résistance de fuite. Le courant de court-circuit Jsc, quant à lui, montre une légère amélioration avec la température, probablement attribuable à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Toutefois, ce gain est insuffisant pour compenser la perte globale de performance induite par la baisse de Voc et du FF.

V.5.4 Impact du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques

La nature de la contre-électrode joue un rôle déterminant dans les performances globales du dispositif photovoltaïque. Il est donc essentiel d'évaluer la compatibilité de différents matériaux métalliques et carbonés avec l'architecture de la cellule. Dans cette étude, plusieurs électrodes, notamment le cuivre (Cu), le fer (Fe), le carbone (C), l'or (Au), le nickel (Ni) et le platine (Pt), ont été analysées (voir le tableau V-2), et leurs effets sur les performances du dispositif sont illustrés à la figure V-8. Les résultats montrent une nette amélioration du rendement de conversion de puissance (PCE) en fonction du type de matériau utilisé. Les performances augmentent jusqu'à atteindre un plateau au-delà duquel l'utilisation de matériaux plus nobles n'apporte pas de gain significatif supplémentaire.

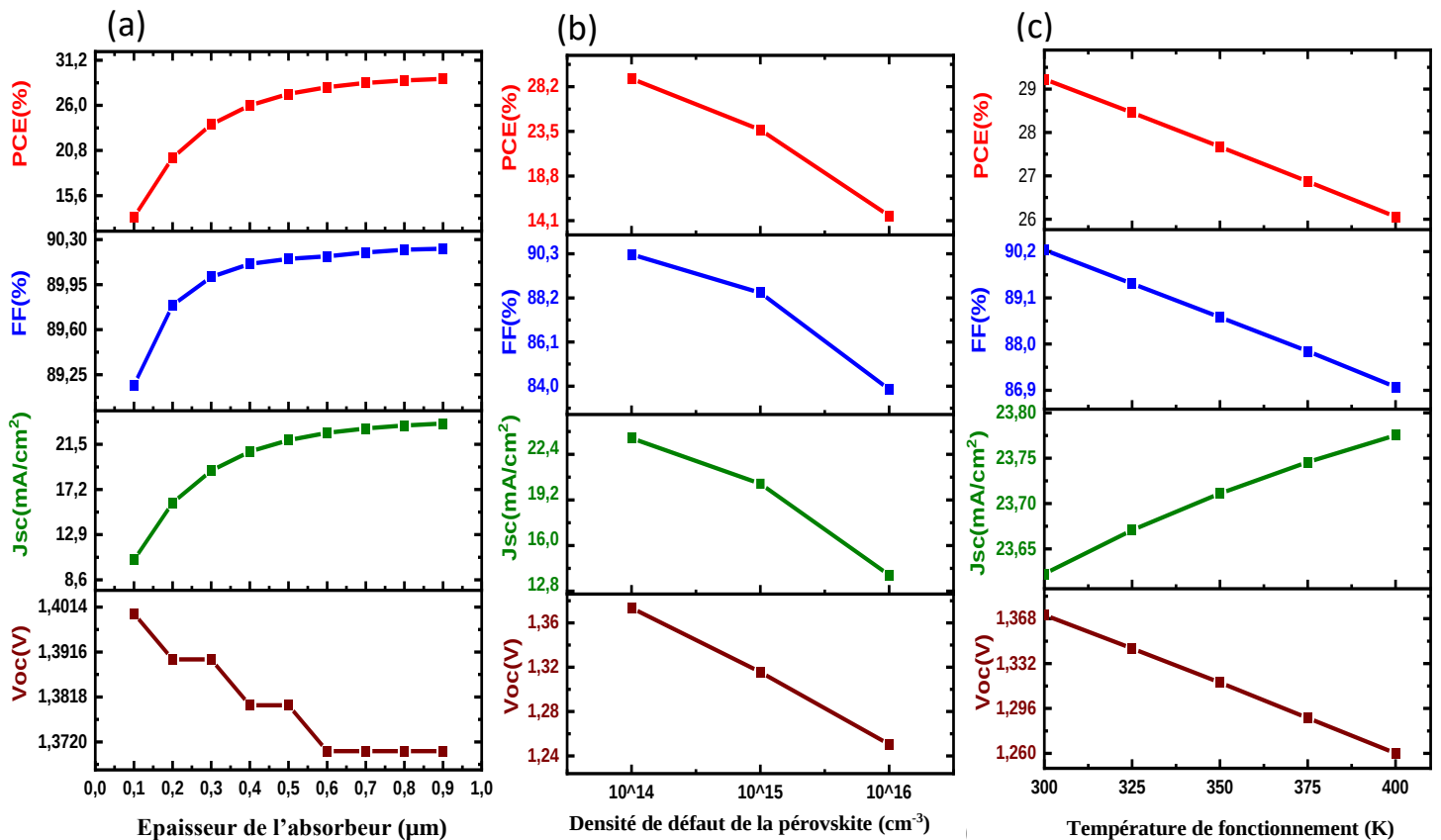


Figure V-7. (a) Variation des paramètres de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur. (b) de la densité des défauts de la couche d'absorbeur de lumière pérovskite CsPbBr₃. (c) Effet de la température sur les paramètres photovoltaïques

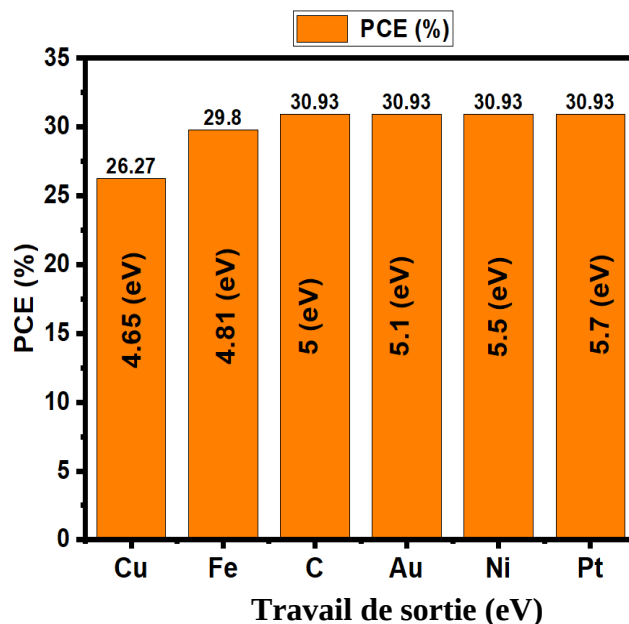


Figure V-8 : Comparaison des performances photovoltaïques pour différentes électrodes (Cu, Fe, Au, C, Ni, Pt)

Dans une optique de réduction des coûts de production, les électrodes en carbone et en nickel apparaissent comme des alternatives particulièrement intéressantes. Ces matériaux permettent de maintenir un niveau de performance élevé tout en réduisant considérablement les coûts, ce qui les rend adaptés à une production à grande échelle sans compromettre l'efficacité ni la stabilité des cellules à pérovskite.

V.6 Conclusion

La synthèse des films de pérovskites CsPbBr₃ a été élaborée avec succès par la méthode de revêtement par centrifugation, sous atmosphère inerte. Le diffractogramme confirme une structure cristalline orthorhombique, avec une croissance préférentielle le long de la direction (220). Deux autres principaux pics de réflexion sont observés à savoir (110), (020), sans la présence de phase binaire ou tertiaire dans la limite de détection de l'instrument de mesure. L'affinement de Pawley permet de remonter aux paramètres de maille qui sont $a=8,25 \text{ \AA}$, $b=11,7 \text{ \AA}$ et $c=8,21 \text{ \AA}$. L'imagerie MEB montre une distribution des amas réguliers, une bonne adhésion et uniformité sur les substrats FTO, et la constitution de quelques agglomérats visible à l'échelle de $2 \text{ \mu m}$. Un léger décalage de $0,07 \text{ eV}$ est obtenu entre l'analyse de l'énergie du gap par absorbance ($2,37 \text{ eV}$) et par photoluminescence ($2,3 \text{ eV}$), ce qui est corrélé aux processus excitoniques.

Nous avons étudié une cellule solaire pérovskite planaire (n-p) avec la configuration suivante : FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/électrode. Une étude systématique a été réalisée pour évaluer l'influence des différentes couches sur la performance de la cellule solaire pérovskite (PSC). L'épaisseur et la densité de défauts de la couche absorbante CsPbBr₃ ont un impact majeur sur le rendement de conversion de puissance (PCE) ainsi que sur d'autres paramètres de la cellule solaire. Une optimisation supplémentaire des couches minces suivantes est essentielle pour atteindre des rendements de conversion de puissance plus élevés, se rapprochant de la limite de Shockley-Queisser. Dans cette étude, nous présentons les résultats préliminaires concernant l'ajustement de l'épaisseur et des propriétés des couches minces pour obtenir des rendements supérieurs à 30 %. Nous avons utilisé le logiciel SCAPS-1D pour optimiser l'épaisseur, la densité de donneurs et la densité de défauts des couches des cellules solaires pérovskites. L'épaisseur et la densité de défauts de la couche absorbante CsPbBr₃ ont montré le plus grand contrôle sur les rendements de conversion de puissance. En revanche, l'épaisseur et la densité de donneurs de la couche ETL ont eu une influence relativement faible sur ces rendements. Nous avons également étudié la variation de l'rendement de conversion de puissance et des autres paramètres de la cellule solaire en fonction de la température de fonctionnement. Dans le but de remplacer l'électrode en or, coûteuse, nous avons comparé l'évolution de l'rendement de conversion de puissance avec d'autres électrodes possibles. En somme, l'approche actuelle utilisant le logiciel SCAPS-1D pour optimiser la cellule solaire pérovskite à haut rendement peut théoriquement être étendue à d'autres types de cellules solaires et dispositifs optoélectroniques.

Ces investigations ont approfondi la compréhension des propriétés opto-électroniques et des mécanismes fondamentaux régissant la cellule solaire à pérovskite inorganique CsPbBr₃, en s'appuyant sur la théorie de Pawley, des expérimentations couplées à des simulations, dans le but de développer des cellules solaires performantes et fiables, intégrant des nanotubes de carbone en couches de transport des trous. Les interactions entre les différentes couches de la cellule solaire ont été identifiées comme l'une des principales sources de pertes affectant l'efficacité et les performances de la cellule solaire.

Conclusion générale

Les synthèses, modélisation, simulation et caractérisations structurales, morphologiques, optiques, du ZnO et du CsPbBr₃, dopés à des concentrations atomiques au-dessus de 15% du cation métallique (Al, Fe) ont été étudiées, afin d'établir un cadre d'amélioration, à faible coût, pouvant aboutir à des avancées significatives, dans la compréhension, et la maîtrise des propriétés, et des performances de ces matériaux.

Notre choix s'est orienté vers le ZnO, pour sa double utilité, à la fois autant que OTC et autant que ETL, dans les cellules solaires, et en raison de sa structure hexagonale wurtzite, thermodynamiquement stable dans les conditions ambiantes, ainsi que pour sa synthèse et texturation faciles, due à sa coordination tétraédrique, qui donne lieu à une symétrie polaire le long de l'axe hexagonal, favorable grâce à la faible densité d'énergie surfacique s'y opérant.

Dans un premier lieu, la technique de piégeage de la lumière par la texturation de la surface des couches minces ZnO est réalisée, via pulvérisation chimique réactive, par dopage au Fe, qui permet une rugosité à la surface et la diffusion de la lumière y est analysée, par le facteur de haze relative à la transmission. Cette technique économe permet d'allonger le trajet du photon dans la couche active, et d'assurer ainsi une absorption efficace de la lumière dans l'absorbeur. La modulation de l'état de multivalence du cation métallique du fer est également corrélée au déplacement des positions atomiques, aux rayons atomiques, et à la microstructure du ZnO dopé. En outre, les résultats simulés montrent que la valeur du facteur de haze du film le plus texturé, est plus importante dans des régions à $\lambda < 750$ nm, par rapport au film optimisé par sa cristallinité.

En comparaison aux couches minces, les nanostructures sont connues à avoir un transport et une collecte plus efficace des électrons, menant à un effet de confinement quantique et/ou à des chemins de conduction plus directionnels, pour le transport des porteurs de charges. De ce fait, l'ingénierie interfaciale fût réalisée au travers le contrôle de la morphologie. Effectivement, les densités d'énergies de surface des différentes facettes polaires AZO, élaborés par électrodéposition, et leur cinétique de croissance sont systématiquement examinés. Un modèle de nucléation et de croissance de ces nanomatériaux est proposé, au travers l'étude de la dissolution des précurseurs utilisés, de la densité de charges présente dans les différentes

facettes polaires du ZnO, ainsi que la morphologie variant avec la concentration atomique du dopant. En outre, nos résultats prouvent qu'une structure en nanofeuillets offrent une transmittance supérieure à 80%, à partir de 550 nm, attestant qu'une surface spécifique à 2D offre de meilleurs résultats optiques, que celle des nanotiges à 1D. Ceci est attribué à l'énergie de surface considérable des facettes polaires des nanofeuillets, qui favorise une efficiente séparation des porteurs de charges photo-générés, avec une large surface spécifique. Une structure de noyau/coquille 3D, avec de la nanostructure ZnO en noyau, est une autre voie prometteuse, pour les cellules solaires hautement efficaces, en raison de la capacité à permettre le découplage des propriétés électriques et optiques, ainsi qu'un piégeage de la lumière amélioré dans la structure des cellules solaires. Autre voie de recherche est le revêtement de la surface des OTCs par des nanoparticules comme le MgO, permettant la croissance d'une couche ETL compact et dense, qui à son tour, facilite la croissance d'une couche pérovskite de haute qualité.

Troisième pilier de notre recherche la pérovskite inorganique CsPbBr_3 , qui présente une excellente stabilité à long terme à l'humidité, à la chaleur, à l'éclairage (même sous éclairage UV), ainsi qu'une bonne stabilité thermique supérieure à 400°C. Le CsPbBr_3 a été élaboré avec succès par la technique de revêtement par centrifugation, avec une structure pure orienté le long du plan de réfraction (220). Les analyses MEB montre une excellente adhérence aux substrats FTO, ainsi qu'une bonne couverture surfacique. Une émission photoluminescente verdâtre est obtenue par photoluminescence, avec un pic d'émission centré à 2,3 eV. Afin de remédier à la métastabilité et la photo-stabilité de la pérovskite à structure mésoscopique, les nanotubes de carbone ont été utilisé dans la simulation des performances photovoltaïques de la cellule pérovskite FTO/ TiO_2 / CsPbBr_3 /CNT/electrode par SCAPS-1D, autant que HTL. Ici le TiO_2 , a été préféré autant que ETL, au lieu du ZnO pour son alignement adéquat des niveaux d'énergies avec le CsPbBr_3 et son efficient blocage des trous photo-générés. Les données simulées pour l'absorbeur à pérovskite suggèrent une épaisseur optimale autour de 0,6 μm à 0,9 μm avec un PCE avoisinant les 30%. L'électrode de carbone ou de nickel peut être une bonne alternative à l'or, atteignant le même rendement de 30,93%. Un encapsulement est aussi nécessaire pour avoir de bonnes performances opto-électroniques de la cellule solaire.

Les résultats de nos études contribuent à la compréhension fondamentale des matériaux fonctionnels synthétisés, avec des stratégies prometteuses pour l'amélioration des performances de la cellule solaire. Des analyses plus approfondies des niveaux d'énergies, peuvent également être mesurées, afin de diminuer les pertes interfaciales, et ce, à partir de techniques de spectroscopie photo-électronique, telles que la spectroscopie photo-électronique ultraviolette (UPS), qui sonde la densité occupée des états, et la fonction de travail, permettant d'extraire l'énergie d'ionisation.

Références des chapitres

- (1) Shyamal, S.; Satpati, A. K.; Maity, A.; Bhattacharya, C. Hydrogen Production Through Solar-Driven Water Splitting: Cu(I) Oxide-Based Semiconductor Nanoparticles as the Next-Generation Photocatalysts. In *Nanostructured Materials for Energy Related Applications*; Rajendran, S., Naushad, Mu., Balakumar, S., Eds.; Environmental Chemistry for a Sustainable World; Springer International Publishing: Cham, 2019; Vol. 24, pp 189–222. https://doi.org/10.1007/978-3-030-04500-5_8.
- (2) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103* (43), 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- (3) Chang, N. L.; Yi Ho-Baillie, A. W.; Basore, P. A.; Young, T. L.; Evans, R.; Egan, R. J. A Manufacturing Cost Estimation Method with Uncertainty Analysis and Its Application to Perovskite on Glass Photovoltaic Modules. *Progress in Photovoltaics* **2017**, *25* (5), 390–405. <https://doi.org/10.1002/pip.2871>.
- (4) Kost, C.; Mayer, J. N.; Thomsen, J.; Hartmann, N.; Senkpiel, C.; Philipps, S.; Nold, S.; Lude, S.; Saad, N.; Schlegl, T. Levelized Cost of Electricity - Renewable Energy Technologies. <https://doi.org/10.24406/PUBLICA-FHG-296653>.
- (5) Jang, D.; Yang, F.; Dong, L.; Brabec, C. J.; Egelhaaf, H. Upscaling of Perovskite Photovoltaics. In *Perovskite Solar Cells*; Grätzel, M., Ahmad, S., Kazim, S., Eds.; Wiley, 2021; pp 453–496. <https://doi.org/10.1002/9783527825790.ch14>.
- (6) Wibowo, A.; Marsudi, M. A.; Amal, M. I.; Ananda, M. B.; Stephanie, R.; Ardy, H.; Diguna, L. J. ZnO Nanostructured Materials for Emerging Solar Cell Applications. *RSC Adv.* **2020**, *10* (70), 42838–42859. <https://doi.org/10.1039/D0RA07689A>.
- (7) Yu, J.-H.; Lee, C.-H.; Joh, H.-I.; Yeo, J.-S.; Na, S.-I. Synergetic Effects of Solution-Processable Fluorinated Graphene and PEDOT as a Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Normal-Structure Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2017**, *9* (44), 17167–17173. <https://doi.org/10.1039/C7NR03963H>.
- (8) Schulz, P.; Cahen, D.; Kahn, A. Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? *Chem. Rev.* **2019**, *119* (5), 3349–3417. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00558>.
- (9) Bati, A. S. R.; Batmunkh, M.; Shapter, J. G. Emerging 2D Layered Materials for Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2019**, *10* (13), 1902253. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902253>.
- (10) Shin, S. S.; Lee, S. J.; Seok, S. I. Metal Oxide Charge Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv Funct Materials* **2019**, *29* (47), 1900455. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900455>.
- (11) Ke, W.; Zhao, D.; Cimaroli, A. J.; Grice, C. R.; Qin, P.; Liu, Q.; Xiong, L.; Yan, Y.; Fang, G. Effects of Annealing Temperature of Tin Oxide Electron Selective Layers on the Performance of Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (47), 24163–24168. <https://doi.org/10.1039/C5TA06574G>.
- (12) Liu, H.; Huang, Z.; Wei, S.; Zheng, L.; Xiao, L.; Gong, Q. Nano-Structured Electron Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6209–6221. <https://doi.org/10.1039/C5NR05207F>.

- (13) Mahmood, K.; S. Swain, B.; Amassian, A. Double-Layered ZnO Nanostructures for Efficient Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2014**, 6 (24), 14674–14678. <https://doi.org/10.1039/C4NR04383A>.
- (14) *Transparent Conductive Materials: Materials, Synthesis, Characterization, Applications*, 1st ed.; Levy, D., Castellón, E., Eds.; Wiley, 2018. <https://doi.org/10.1002/9783527804603>.
- (15) Chien-Chung, L.; Wei-Lin, L.; Chi-Ying, H. Scalar Scattering Model of Highly Textured Transparent Conducting Oxide. *Journal of Applied Physics* **2011**, 109 (1). <https://doi.org/10.1063/1.3530684>.
- (16) Sahraei, N.; Forberich, K.; Venkataraj, S.; Aberle, A. G.; Peters, M. Analytical Solution for Haze Values of Aluminium-Induced Texture (AIT) Glass Superstrates for a-Si:H Solar Cells. *Opt. Express, OE* **2014**, 22 (101), A53–A67. <https://doi.org/10.1364/OE.22.000A53>.
- (17) Kamarudin, M. A.; Hayase, S. Passivation of Hybrid/Inorganic Perovskite Solar Cells. In *Perovskite Solar Cells*; Grätzel, M., Ahmad, S., Kazim, S., Eds.; Wiley, 2021; pp 91–111. <https://doi.org/10.1002/9783527825790.ch3>.
- (18) Sánchez, R. S.; Hirsch, L.; Bassani, D. M. Tuning Interfacial Effects in Hybrid Perovskite Solar Cells. In *Perovskite Solar Cells*; Grätzel, M., Ahmad, S., Kazim, S., Eds.; Wiley, 2021; pp 113–173. <https://doi.org/10.1002/9783527825790.ch4>.
- (19) Zhang, Y.-N.; Li, B.; Fu, L.; Zou, Y.; Li, Q.; Yin, L.-W. Enhanced Optical Absorption and Efficient Cascade Electron Extraction Based on Energy Band Alignment Double Absorbers Perovskite Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, 194, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.014>.
- (20) Wei, K.; Jiang, T.; Xu, Z.; Zhou, J.; You, J.; Tang, Y.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, X.; Wang, S.; Yin, K.; Wang, Z.; Wang, J.; Cheng, X. Ultrafast Carrier Transfer Promoted by Interlayer Coulomb Coupling in 2D/3D Perovskite Heterostructures. *Laser & Photonics Reviews* **2018**, 12 (10), 1800128. <https://doi.org/10.1002/lpor.201800128>.
- (21) Cao, J.; Yin, J.; Yuan, S.; Zhao, Y.; Li, J.; Zheng, N. Thiols as Interfacial Modifiers to Enhance the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2015**, 7 (21), 9443–9447. <https://doi.org/10.1039/C5NR01820J>.
- (22) Tress, W.; Correa Baena, J. P.; Saliba, M.; Abate, A.; Graetzel, M. Inverted Current–Voltage Hysteresis in Mixed Perovskite Solar Cells: Polarization, Energy Barriers, and Defect Recombination. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (19), 1600396. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600396>.
- (23) Li, C.; Wang, A.; Xie, L.; Deng, X.; Liao, K.; Yang, J.; Li, T.; Hao, F. Emerging Alkali Metal Ion (Li^+ , Na^+ , K^+ and Rb^+) Doped Perovskite Films for Efficient Solar Cells: Recent Advances and Prospects. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (42), 24150–24163. <https://doi.org/10.1039/C9TA08130E>.
- (24) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D’Haen, J.; D’Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; Angelis, F. D.; Boyen, H. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* **2015**, 5 (15), 1500477. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>.
- (25) Zeng, Q.; Zhang, X.; Liu, C.; Feng, T.; Chen, Z.; Zhang, W.; Zheng, W.; Zhang, H.; Yang, B. Inorganic CsPbI_2Br Perovskite Solar Cells: The Progress and Perspective. *Solar RRL* **2019**, 3 (1), 1800239. <https://doi.org/10.1002/solr.201800239>.
- (26) Chen, W.; Zhang, J.; Xu, G.; Xue, R.; Li, Y.; Zhou, Y.; Hou, J.; Li, Y. A Semitransparent Inorganic Perovskite Film for Overcoming Ultraviolet Light Instability of Organic Solar Cells and Achieving

- 14.03% Efficiency. *Advanced Materials* **2018**, *30* (21), 1800855.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800855>.
- (27) Teng, P.; Han, X.; Li, J.; Xu, Y.; Kang, L.; Wang, Y.; Yang, Y.; Yu, T. Elegant Face-Down Liquid-Space-Restricted Deposition of CsPbBr₃ Films for Efficient Carbon-Based All-Inorganic Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (11), 9541–9546.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00358>.
 - (28) Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. Transparent Conducting P-Type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **1993**, *236* (1–2), 27–31.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90636-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90636-4).
 - (29) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. P-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO₂. *Nature* **1997**, *389* (6654), 939–942.
<https://doi.org/10.1038/40087>.
 - (30) E. Brown, H. *Zinc Oxide : Properties and Applications*, International Lead Zinc Research Organization.; 1976.
 - (31) Bragg, W. L. LXII. *The Crystalline Structure of Zinc Oxide. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1920**, *39* (234), 647–651.
<https://doi.org/10.1080/14786440608636079>.
 - (32) Sutter, P.; Sadowski, J. T.; Sutter, E. Graphene on Pt(111): Growth and Substrate Interaction. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (24), 245411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245411>.
 - (33) Layani, M.; Kamyshny, A.; Magdassi, S. Transparent Conductors Composed of Nanomaterials. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 5581–5591. <https://doi.org/10.1039/C4NR00102H>.
 - (34) Zheng, Y.-Z.; Tao, X.; Wang, L.-X.; Xu, H.; Hou, Q.; Zhou, W.-L.; Chen, J.-F. Novel ZnO-Based Film with Double Light-Scattering Layers as Photoelectrodes for Enhanced Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 928–934. <https://doi.org/10.1021/cm901780z>.
 - (35) Yang, F.; Forrest, S. R. Organic Solar Cells Using Transparent SnO₂-F Anodes. *Advanced Materials* **2006**, *18* (15), 2018–2022. <https://doi.org/10.1002/adma.200600797>.
 - (36) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, *414* (6861), 338–344.
<https://doi.org/10.1038/35104607>.
 - (37) Hosono, H. Built-in Nanostructures in Transparent Oxides for Novel Photonic and Electronic Functions Materials. *Int J Applied Ceramic Tech* **2004**, *1* (2), 106–118.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00160.x>.
 - (38) Drude, P. Zur Elektronentheorie Der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische Und Thermomagnetische Effecte. *Annalen der Physik* **1900**, *308* (11), 369–402.
<https://doi.org/10.1002/andp.19003081102>.
 - (39) Subba Ramaiah, K.; Sundara Raja, V. Structural and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Films Prepared by Spray-Pyrolysis Technique. *Applied Surface Science* **2006**, *253* (3), 1451–1458. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.019>.
 - (40) Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et; conducteurs par spray cvd assiste par radiation; infrarouge pour applications photovoltaïques; Garnier; Jérôme. Elaboration de Couches Minces d'oxydes Transparents et Conducteurs Par Spray Cvd Assiste Par Radiation Infrarouge Pour Applications Photovoltaïques, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
 - (41) Aven, M. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*; North-Holland, 1967.

- (42) Koffyberg, F. P. Electron Concentration and Mobility in Semimetallic CdO. *Can. J. Phys.* **1971**, *49* (4), 435–440. <https://doi.org/10.1139/p71-055>.
- (43) Finkenrath, H.; Köhler, H.; Lochmann, M. Z. Angew. Phys. 1966, p 512.
- (44) Weiher, R. L. Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide. *Journal of Applied Physics* **1962**, *33* (9), 2834–2839. <https://doi.org/10.1063/1.1702560>.
- (45) Jarzebski, Z. M.; Marton, J. P. Physical Properties of SnO₂ Materials: II. Electrical Properties. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (9), 299C–310C. <https://doi.org/10.1149/1.2133090>.
- (46) Li, P. W.; Hagemark, K. I. Low Temperature Electrical Properties of Zn-Doped ZnO. *Journal of Solid State Chemistry* **1975**, *12* (3–4), 371–375. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90344-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90344-8).
- (47) Zhang, K. H. L.; Xi, K.; Blamire, M. G.; Egdell, R. G. P-Type Transparent Conducting Oxides. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28* (38), 383002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/383002>.
- (48) Møller, Chr. Kn. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbahalides. *Nature* **1958**, *182* (4647), 1436–1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- (49) Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B* **1978**, *33* (12), 1443–1445. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1214>.
- (50) Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. Electroluminescence from an Organic–Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3028–3030. <https://doi.org/10.1021/cm990561t>.
- (51) Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-Inorganic Electronics. *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45* (1), 29–45. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>.
- (52) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (53) <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html>.
- (54) <https://sauletech.com/product/>.
- (55) <https://www.perovskite-info.com/tcl-and-zhijing-nanotech-collaborate-pqd-solutions-lcd-tvs>.
- (56) Chowdhury, T. A.; Bin Zafar, Md. A.; Sajjad-Ul Islam, Md.; Shahinuzzaman, M.; Islam, M. A.; Khandaker, M. U. Stability of Perovskite Solar Cells: Issues and Prospects. *RSC Adv.* **2023**, *13* (3), 1787–1810. <https://doi.org/10.1039/D2RA05903G>.
- (57) Kim, T.; Lim, J.; Song, S. Recent Progress and Challenges of Electron Transport Layers in Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *Energies* **2020**, *13* (21), 5572. <https://doi.org/10.3390/en13215572>.
- (58) Chen, W.; Zhou, Y.; Chen, G.; Wu, Y.; Tu, B.; Liu, F.; Huang, L.; Ng, A. M. C.; Djurišić, A. B.; He, Z. Alkali Chlorides for the Suppression of the Interfacial Recombination in Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9* (19), 1803872. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803872>.
- (59) Min, H.; Lee, D. Y.; Kim, J.; Kim, G.; Lee, K. S.; Kim, J.; Paik, M. J.; Kim, Y. K.; Kim, K. S.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Il Seok, S. Perovskite Solar Cells with Atomically Coherent Interlayers on SnO₂ Electrodes. *Nature* **2021**, *598* (7881), 444–450. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8>.

- (60) Kim, J.; Lee, S.-H.; Lee, J. H.; Hong, K.-H. The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (8), 1312–1317. <https://doi.org/10.1021/jz500370k>.
- (61) Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.* **1937**, *52* (3), 191–197. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.191>.
- (62) Frenkel, J. On the Transformation of Light into Heat in Solids. I. *Phys. Rev.* **1931**, *37* (1), 17–44. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17>.
- (63) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angew Chem Int Ed* **2014**, *53* (12), 3151–3157. <https://doi.org/10.1002/anie.201309361>.
- (64) Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H.-B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G.-H.; Kim, J. Y. Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *7*, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>.
- (65) Tao, S. X.; Cao, X.; Bobbert, P. A. Accurate and Efficient Band Gap Predictions of Metal Halide Perovskites Using the DFT-1/2 Method: GW Accuracy with DFT Expense. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 14386. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14435-4>.
- (66) Mosconi, E.; Umari, P.; De Angelis, F. Electronic and Optical Properties of MAPbX₃ Perovskites (X = I, Br, Cl): A Unified DFT and GW Theoretical Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (39), 27158–27164. <https://doi.org/10.1039/C6CP03969C>.
- (67) Ng, C. K.; Yin, W.; Li, H.; Jasieniak, J. J. Scalable Synthesis of Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals with High Reaction Yields through Solvent and Ligand Engineering. *Nanoscale* **2020**, *12* (8), 4859–4867. <https://doi.org/10.1039/C9NR10726F>.
- (68) Koscher, B. A.; Bronstein, N. D.; Olshansky, J. H.; Bekenstein, Y.; Alivisatos, A. P. Surface- vs Diffusion-Limited Mechanisms of Anion Exchange in CsPbBr₃ Nanocrystal Cubes Revealed through Kinetic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (37), 12065–12068. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08178>.
- (69) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- (70) Qin, Q.; Zhang, Z.; Cai, Y.; Zhou, Y.; Liu, H.; Lu, X.; Gao, X.; Shui, L.; Wu, S.; Liu, J. Improving the Performance of Low-Temperature Planar Perovskite Solar Cells by Adding Functional Fullerene End-Capped Polyethylene Glycol Derivatives. *Journal of Power Sources* **2018**, *396*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.091>.
- (71) Weerasinghe, H. C.; Dkhissi, Y.; Scully, A. D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y.-B. Encapsulation for Improving the Lifetime of Flexible Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2015**, *18*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.006>.
- (72) Choopun, S.; Vispute, R. D.; Yang, W.; Sharma, R. P.; Venkatesan, T.; Shen, H. Realization of Band Gap above 5.0 eV in Metastable Cubic-Phase Mg_xZn_{1-x}O Alloy Films. *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (9), 1529–1531. <https://doi.org/10.1063/1.1456266>.
- (73) Kumar, M.; Sasikumar, C. Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A Review. *AJMSE* **2014**, *2* (2), 18–23. <https://doi.org/10.12691/ajmse-2-2-2>.
- (74) *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*; Jagadish, C., Pearton, S. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2006.

- (75) *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*; Ellmer, K., Klein, A., Rech, B., Eds.; Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J., Warlimont, H., Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 104. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>.
- (76) Zhang, Y. ZnO Nanostructures: Fabrication and Applications .Chapter 1. Overview. In *Nanoscience & Nanotechnology Series*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2017; pp 1–7. <https://doi.org/10.1039/9781788010238-00001>.
- (77) *ZnO Nanostructures and Their Applications*, 0 ed.; Xiaowei, S., Yang, Y., Eds.; Jenny Stanford Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1201/b11518>.
- (78) *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*; Rao, M. S. R., Okada, T., Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer India: New Delhi, 2014; Vol. 180. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1160-0>.
- (79) Ghoshal, T.; Kar, S.; Chaudhuri, S. Synthesis and Optical Properties of Nanometer to Micrometer Wide Hexagonal Cones and Columns of ZnO. *Journal of Crystal Growth* **2006**, 293 (2), 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.06.002>.
- (80) Coleman, V. A.; Jagadish, C. Basic Properties and Applications of ZnO. In *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*; Elsevier, 2006; pp 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50001-4>.
- (81) Zhang, S. B.; Wei, S.-H.; Zunger, A. Intrinsic N-Type versus p-Type Doping Asymmetry and the Defect Physics of ZnO. *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (7), 075205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>.
- (82) Wander, A.; Schedin, F.; Steadman, P.; Norris, A.; McGrath, R.; Turner, T. S.; Thornton, G.; Harrison, N. M. Stability of Polar Oxide Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86 (17), 3811–3814. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3811>.
- (83) Guo, R. Q.; Nishimura, J.; Ueda, M.; Higashihata, M.; Nakamura, D.; Okada, T. Vertically Aligned Growth of ZnO Nanonails by Nanoparticle-Assisted Pulsed-Laser Ablation Deposition. *Appl. Phys. A* **2007**, 89 (1), 141–144. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4174-7>.
- (84) Ohashi, N.; Takahashi, K.; Hishita, S.; Sakaguchi, I.; Funakubo, H.; Haneda, H. Fabrication of ZnO Microstructures by Anisotropic Wet-Chemical Etching. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (2), D82. <https://doi.org/10.1149/1.2402991>.
- (85) Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Kita, T.; Ohno, Y.; Ohno, H.; Kawasaki, M. Quantum Hall Effect in Polar Oxide Heterostructures. *Science* **2007**, 315 (5817), 1388–1391. <https://doi.org/10.1126/science.1137430>.
- (86) Sakagami, N.; Yamashita, M.; Sekiguchi, T.; Miyashita, S.; Obara, K.; Shishido, T. Variation of Electrical Properties on Growth Sectors of ZnO Single Crystals. *Journal of Crystal Growth* **2001**, 229 (1–4), 98–103. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01126-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01126-5).
- (87) Kobayashi, M.; Song, G. S.; Kataoka, T.; Sakamoto, Y.; Fujimori, A.; Ohkuchi, T.; Takeda, Y.; Okane, T.; Saitoh, Y.; Yamagami, H.; Yamahara, H.; Saeki, H.; Kawai, T.; Tabata, H. Experimental Observation of Bulk Band Dispersions in the Oxide Semiconductor ZnO Using Soft X-Ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **2009**, 105 (12), 122403. <https://doi.org/10.1063/1.3116223>.
- (88) Sun, X.; Shen, Y.; Lin, P.; Kang, Z.; Zhang, Y. Chapter 3. Property Characterisation and Optimisation. In *Nanoscience & Nanotechnology Series*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2017; pp 60–123. <https://doi.org/10.1039/9781788010238-00060>.

- (89) Usuda, M.; Hamada, N.; Kotani, T.; Van Schilfgaarde, M. All-Electron GW Calculation Based on the LAPW Method: Application to Wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (12), 125101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.125101>.
- (90) Vogel, D.; Krüger, P.; Pollmann, J. *Ab Initio* Electronic-Structure Calculations for II-VI Semiconductors Using Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1995**, *52* (20), R14316–R14319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14316>.
- (91) Ivanov, I.; Pollmann, J. Electronic Structure of Ideal and Relaxed Surfaces of ZnO: A Prototype Ionic Wurtzite Semiconductor and Its Surface Properties. *Phys. Rev. B* **1981**, *24* (12), 7275–7296. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.7275>.
- (92) Yata, S.; Nakashima, Y.; Kobayashi, T. Improved Crystallinity of ZnO Thin Films Grown by the 'Aurora PLD Method.' *Thin Solid Films* **2003**, *445* (2), 259–262. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01151-9).
- (93) Masetti, G.; Severi, M.; Solmi, S. Modeling of Carrier Mobility against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon. *IEEE Trans. Electron Devices* **1983**, *30* (7), 764–769. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1983.21207>.
- (94) Ellmer, K. Resistivity of Polycrystalline Zinc Oxide Films: Current Status and Physical Limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34* (21), 3097–3108. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/21/301>.
- (95) Bikowski, A.; Ellmer, K. Analytical Model of Electron Transport in Polycrystalline, Degenerately Doped ZnO Films. *Journal of Applied Physics* **2014**, *116* (14), 143704. <https://doi.org/10.1063/1.4896839>.
- (96) Mollwo, E.; Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H. Zinc Oxide (ZnO)., 1982.
- (97) Mang, A.; Reimann, K.; Rübenacke, St. Band Gaps, Crystal-Field Splitting, Spin-Orbit Coupling, and Exciton Binding Energies in ZnO under Hydrostatic Pressure. *Solid State Communications* **1995**, *94* (4), 251–254. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2).
- (98) Makino, T.; Segawa, Y.; Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Kawasaki, M. Electron Transport in ZnO Thin Films. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (2), 022101. <https://doi.org/10.1063/1.1991994>.
- (99) Ashkenov, N.; Mbenkum, B. N.; Bundesmann, C.; Riede, V.; Lorenz, M.; Spemann, D.; Kaidashev, E. M.; Kasic, A.; Schubert, M.; Grundmann, M.; Wagner, G.; Neumann, H.; Darakchieva, V.; Arwin, H.; Monemar, B. Infrared Dielectric Functions and Phonon Modes of High-Quality ZnO Films. *Journal of Applied Physics* **2002**, *93* (1), 126–133. <https://doi.org/10.1063/1.1526935>.
- (100) Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98* (4), 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- (101) Minami, T.; Sato, H.; Ohashi, K.; Tomofuji, T.; Takata, S. Conduction Mechanism of Highly Conductive and Transparent Zinc Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Journal of Crystal Growth* **1992**, *117* (1–4), 370–374. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90778-H](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90778-H).
- (102) Bundesmann, C.; Schmidt-Grund, R.; Schubert, M. Optical Properties of ZnO and Related Compounds. In *Transparent Conductive Zinc Oxide*; Ellmer, K., Klein, A., Rech, B., Eds.; Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J., Warlimont, H., Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 104, pp 79–124. https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7_3.
- (103) Schlom, D. G.; Chen, L.; Pan, X.; Schmehl, A.; Zurbuchen, M. A. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91* (8), 2429–2454. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02556.x>.

- (104) Zhang, Y.; Zhang, H.; Zhang, X.; Wei, L.; Zhang, B.; Sun, Y.; Hai, G.; Li, Y. Major Impediment to Highly Efficient, Stable and Low-Cost Perovskite Solar Cells. *Metals* **2018**, *8* (11), 964. <https://doi.org/10.3390/met8110964>.
- (105) Ngo, T. T. Analysis of the Interaction of Halide Perovskite with Other Materials and Its Effect on the Performance of Optoelectronic Devices. PhD, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2019. <https://doi.org/10.6035/14104.2019.622092>.
- (106) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (21), 12956–13008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00136>.
- (107) Ma, Y.; Wang, S.; Zheng, L.; Lu, Z.; Zhang, D.; Bian, Z.; Huang, C.; Xiao, L. Recent Research Developments of Perovskite Solar Cells. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32* (10), 957–963. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400435>.
- (108) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
- (109) Li, Z.; Yang, M.; Park, J.-S.; Wei, S.-H.; Berry, J. J.; Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- (110) Unger, E. L.; Shargaieva, O.; Braunger, S.; Docampo, P. Solution-Processed Solar Cells: Perovskite Solar Cells. In *Solar Energy Capture Materials*; Gibson, E. A., Ed.; The Royal Society of Chemistry, 2019; pp 153–192. <https://doi.org/10.1039/9781788013512-00153>.
- (111) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1969**, *25* (5), 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.
- (112) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4548–4556. <https://doi.org/10.1039/C5SC04845A>.
- (113) Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1997**, *53* (1), 32–43. <https://doi.org/10.1107/S0108768196010713>.
- (114) Rodová, M.; Brožek, J.; Knížek, K.; Nitsch, K. Phase Transitions in Ternary Caesium Lead Bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2003**, *71* (2), 667–673. <https://doi.org/10.1023/A:1022836800820>.
- (115) Kuznetsova, I. Y.; Kovaleva, I. S.; Fedorov, V. A. Interaction of Lead Bromide with Cesium and Cadmium Bromides. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii* 2001, pp 1900–1905.
- (116) Caicedo-Dávila, S.; Funk, H.; Lovrinčić, R.; Müller, C.; Sendner, M.; Cojocaru-Mirédin, O.; Lehmann, F.; Gunder, R.; Franz, A.; Levchenko, S.; Cohen, A. V.; Kronik, L.; Haas, B.; Koch, C. T.; Abou-Ras, D. Spatial Phase Distributions in Solution-Based and Evaporated Cs–Pb–Br Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (29), 17666–17677. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02567>.
- (117) Velázquez, M.; Ferrier, A.; Péchev, S.; Gravereau, P.; Chaminade, J.-P.; Portier, X.; Moncorgé, R. Growth and Characterization of Pure and Pr³⁺-Doped Cs₄PbBr₆ Crystals. *Journal of Crystal Growth* **2008**, *310* (24), 5458–5463. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.10.003>.
- (118) Cola, M.; Massarotti, V.; Riccardi, R.; Sinistri, C. Binary Systems Formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Rb, Cs and Tl)Br: A DTA and Diffractometric Study. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1971**, *26* (8), 1328–1332. <https://doi.org/10.1515/zna-1971-0812>.
- (119) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8. ed., [repr.]; Wiley: Hoboken, NJ, 2004.

- (120) Kasap, S. O. X-Ray Sensitivity of Photoconductors: Application to Stabilized a-Se. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33* (21), 2853–2865. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/21/326>.
- (121) Kang, B.; Biswas, K. Exploring Polaronic, Excitonic Structures and Luminescence in $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6/\text{CsPbBr}_3$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (4), 830–836. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b03333>.
- (122) Boyer-Richard, S.; Katan, C.; Traoré, B.; Scholz, R.; Jancu, J.-M.; Even, J. Symmetry-Based Tight Binding Modeling of Halide Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (19), 3833–3840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01749>.
- (123) Lin, L.; Jiang, L.; Li, P.; Lien, S.-Y.; Xiong, H.; Chen, D.; Sun, W.-H.; Qiu, Y. Analysis and Optimization of Perovskite Layer in All-Inorganic CTL Based Photodetector with Numerical Simulation. *Micro and Nanostructures* **2023**, *184*, 207689. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207689>.
- (124) Tong, G.; Ono, L. K.; Qi, Y. Recent Progress of All-Bromide Inorganic Perovskite Solar Cells. *Energy Tech* **2020**, *8* (4), 1900961. <https://doi.org/10.1002/ente.201900961>.
- (125) Nelson, C. A.; Monahan, N. R.; Zhu, X.-Y. Exceeding the Shockley–Queisser Limit in Solar Energy Conversion. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (12), 3508. <https://doi.org/10.1039/c3ee42098a>.
- (126) Tong, G.; Chen, T.; Li, H.; Qiu, L.; Liu, Z.; Dang, Y.; Song, W.; Ono, L. K.; Jiang, Y.; Qi, Y. Phase Transition Induced Recrystallization and Low Surface Potential Barrier Leading to 10.91%-Efficient CsPbBr_3 Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2019**, *65*, 104015. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104015>.
- (127) Wang, Y.; Zhu, Y.; Huang, J.; Cai, J.; Zhu, J.; Yang, X.; Shen, J.; Jiang, H.; Li, C. CsPbBr_3 Perovskite Quantum Dots-Based Monolithic Electrospun Fiber Membrane as an Ultrastable and Ultrasensitive Fluorescent Sensor in Aqueous Medium. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (21), 4253–4258. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02045>.
- (128) Jishi, R. A.; Ta, O. B.; Sharif, A. A. Modeling of Lead Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (49), 28344–28349. <https://doi.org/10.1021/jp5050145>.
- (129) Guanhua, Y. Micro-Photoluminescence Studies of CsPbBr_3 Based Nanostructures, University of Oxford, 2021.
- (130) Nikl, M.; Mihokova, E.; Nitsch, K.; Polak, K.; Rodova, M.; Dusek, M.; Pazzi, G. P.; Fabeni, P.; Salvini, L.; Gurioli, M. Photoluminescence and Decay Kinetics of CsPbCl_3 Single Crystals. *Chemical Physics Letters* **1994**, *220* (1–2), 14–18. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00127-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00127-8).
- (131) Nitsch, K.; Dušek, M.; Nikl, M.; Polák, K.; Rodová, M. Ternary Alkali Lead Chlorides: Crystal Growth, Crystal Structure, Absorption and Emission Properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **1995**, *30* (1), 1–22. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(95\)00012-V](https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00012-V).
- (132) Mizusaki, J.; Arai, K.; Fueki, K. Ionic Conduction of the Perovskite-Type Halides. *Solid State Ionics* **1983**, *11* (3), 203–211. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90025-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90025-5).
- (133) Narayan, R. L.; Suryanarayana, S. V. Transport Properties of the Perovskite-Type Halides. *Materials Letters* **1991**, *11* (8–9), 305–308. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90208-N](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90208-N).
- (134) Singh, S.; Li, C.; Panzer, F.; Narasimhan, K. L.; Graeser, A.; Gujar, T. P.; Köhler, A.; Thelakkat, M.; Huettner, S.; Kabra, D. Effect of Thermal and Structural Disorder on the Electronic Structure of

- Hybrid Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (15), 3014–3021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01207>.
- (135) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Dielectric Study of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1992**, 53 (7), 935–939. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(92\)90121-S](https://doi.org/10.1016/0022-3697(92)90121-S).
- (136) Zhang, J.; Hodes, G.; Jin, Z.; Liu, S. (Frank). All-Inorganic CsPbX_3 Perovskite Solar Cells: Progress and Prospects. *Angew Chem Int Ed* **2019**, 58 (44), 15596–15618. <https://doi.org/10.1002/anie.201901081>.
- (137) Yu, J.; Liu, G.; Chen, C.; Li, Y.; Xu, M.; Wang, T.; Zhao, G.; Zhang, L. Perovskite CsPbBr_3 Crystals: Growth and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8 (19), 6326–6341. <https://doi.org/10.1039/D0TC00922A>.
- (138) Kulbak, M.; Levine, I.; Barak-Kulbak, E.; Gupta, S.; Zohar, A.; Balberg, I.; Hodes, G.; Cahen, D. Control over Self-Doping in High Band Gap Perovskite Films. *Advanced Energy Materials* **2018**, 8 (23), 1800398. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800398>.
- (139) Duan, J.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Yang, X.; Tang, Q. Hole-Boosted $\text{Cu}(\text{Cr},\text{M})\text{O}_2$ Nanocrystals for All-Inorganic CsPbBr_3 Perovskite Solar Cells. *Angew Chem Int Ed* **2019**, 58 (45), 16147–16151. <https://doi.org/10.1002/anie.201910843>.
- (140) Gao, L.; Yan, Q. Recent Advances in Lead Halide Perovskites for Radiation Detectors. *Solar RRL* **2020**, 4 (2), 1900210. <https://doi.org/10.1002/solr.201900210>.
- (141) Palazon, F.; Dogan, S.; Marras, S.; Locardi, F.; Nelli, I.; Rastogi, P.; Ferretti, M.; Prato, M.; Krahne, R.; Manna, L. From CsPbBr_3 Nano-Inks to Sintered CsPbBr_3 – CsPb_2Br_5 Films via Thermal Annealing: Implications on Optoelectronic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (21), 11956–11961. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03389>.
- (142) Thind, A. S.; Luo, G.; Hachtel, J. A.; Morrell, M. V.; Cho, S. B.; Borisevich, A. Y.; Idrobo, J.; Xing, Y.; Mishra, R. Atomic Structure and Electrical Activity of Grain Boundaries and Ruddlesden–Popper Faults in Cesium Lead Bromide Perovskite. *Advanced Materials* **2019**, 31 (4), 1805047. <https://doi.org/10.1002/adma.201805047>.
- (143) Zhong, Q.; Cao, M.; Hu, H.; Yang, D.; Chen, M.; Li, P.; Wu, L.; Zhang, Q. One-Pot Synthesis of Highly Stable CsPbBr_3 @ SiO_2 Core–Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **2018**, 12 (8), 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b04209>.
- (144) Temerov, F.; Baghdadi, Y.; Rattner, E.; Eslava, S. A Review on Halide Perovskite-Based Photocatalysts: Key Factors and Challenges. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5 (12), 14605–14637. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02680>.
- (145) F. Wager, J.; A. Keszler, D.; E. Presley, R. *Transparent Electronics*; Springer US: Boston, MA, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-72342-6>.
- (146) Snure, M.; Tiwari, A. Cu_2O : A p-Type Transparent Oxide. *Applied Physics Letters* **2007**, 91 (9), 092123. <https://doi.org/10.1063/1.2778755>.
- (147) Yanagi, H.; Inoue, S.; Ueda, K.; Kawazoe, H.; Hosono, H.; Hamada, N. Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Transparent p-Type Conducting CuAlO_2 . *Journal of Applied Physics* **2000**, 88 (7), 4159–4163. <https://doi.org/10.1063/1.1308103>.
- (148) Nagarajan, R.; Draeseke, A. D.; Sleight, A. W.; Tate, J. P-Type Conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ Films and Powders. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89 (12), 8022–8025. <https://doi.org/10.1063/1.1372636>.

- (149) Ueda, K.; Hase, T.; Yanagi, H.; Kawazoe, H.; Hosono, H.; Ohta, H.; Orita, M.; Hirano, M. Epitaxial Growth of Transparent *p*-Type Conducting CuGaO₂ Thin Films on Sapphire (001) Substrates by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Applied Physics* **2001**, *89* (3), 1790–1793. <https://doi.org/10.1063/1.1337587>.
- (150) Duan, N.; Sleight, A. W.; Jayaraj, M. K.; Tate, J. Transparent *p*-Type Conducting CuScO_{2+x} Films. *Applied Physics Letters* **2000**, *77* (9), 1325–1326. <https://doi.org/10.1063/1.1289906>.
- (151) Kudo, A.; Yanagi, H.; Hosono, H.; Kawazoe, H. SrCu₂O₂: A *p*-Type Conductive Oxide with Wide Band Gap. *Applied Physics Letters* **1998**, *73* (2), 220–222. <https://doi.org/10.1063/1.121761>.
- (152) Dekkers, M.; Rijnders, G.; Blank, D. H. A. Zn₂IrO₄, a *p*-Type Transparent Oxide Semiconductor in the Class of Spinel Zinc-D6-Transition Metal Oxide. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (2), 021903. <https://doi.org/10.1063/1.2431548>.
- (153) Arca, E.; Fleischer, K.; Shvets, I. V. Magnesium, Nitrogen Codoped Cr₂O₃: A *p*-Type Transparent Conducting Oxide. *Applied Physics Letters* **2011**, *99* (11), 111910. <https://doi.org/10.1063/1.3638461>.
- (154) Zhang, K. H. L.; Du, Y.; Papadogianni, A.; Bierwagen, O.; Sallis, S.; Piper, L. F. J.; Bowden, M. E.; Shutthanandan, V.; Sushko, P. V.; Chambers, S. A. Perovskite Sr-Doped LaCrO₃ as a New *p*-Type Transparent Conducting Oxide. *Advanced Materials* **2015**, *27* (35), 5191–5195. <https://doi.org/10.1002/adma.201501959>.
- (155) Bhatia, A.; Hautier, G.; Nilgianskul, T.; Miglio, A.; Sun, J.; Kim, H. J.; Kim, K. H.; Chen, S.; Rignanes, G.-M.; Gonze, X.; Suntivich, J. High-Mobility Bismuth-Based Transparent *p*-Type Oxide from High-Throughput Material Screening. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 30–34. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03794>.
- (156) Guo, Y.; Shoyama, K.; Sato, W.; Nakamura, E. Polymer Stabilization of Lead(II) Perovskite Cubic Nanocrystals for Semitransparent Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6* (6), 1502317. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502317>.
- (157) Brabec, C. J.; Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Waldauf, C. Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices. *MRS Bull.* **2005**, *30* (1), 50–52. <https://doi.org/10.1557/mrs2005.10>.
- (158) https://www.solarify.eu/Wp-Content/Uploads/2013/05/EPIA-Global-Market-Outlook_2013-2017.Pdf.
- (159) A. Kosyachenko, L. *SOLAR CELLS –THIN-FILM TECHNOLOGIES*; IntechOpen: s.l., 2011.
- (160) Wu, Y.; Wang, P.; Zhu, X.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Liu, Y.; Zou, G.; Dai, Y.; Whangbo, M.; Huang, B. Composite of CH₃NH₃PbI₃ with Reduced Graphene Oxide as a Highly Efficient and Stable Visible-Light Photocatalyst for Hydrogen Evolution in Aqueous HI Solution. *Advanced Materials* **2018**, *30* (7), 1704342. <https://doi.org/10.1002/adma.201704342>.
- (161) Li, E.; Guo, Y.; Liu, T.; Hu, W.; Wang, N.; He, H.; Lin, H. Preheating-Assisted Deposition of Solution-Processed Perovskite Layer for an Efficiency-Improved Inverted Planar Composite Heterojunction Solar Cell. *RSC Adv.* **2016**, *6* (37), 30978–30985. <https://doi.org/10.1039/C5RA27434F>.
- (162) Wang, Y.; Liu, X.; Zhang, T.; Wang, X.; Kan, M.; Shi, J.; Zhao, Y. The Role of Dimethylammonium Iodide in CsPbI₃ Perovskite Fabrication: Additive or Dopant? *Angew Chem Int Ed* **2019**, *58* (46), 16691–16696. <https://doi.org/10.1002/anie.201910800>.

- (163) Leschkies, K. S.; Divakar, R.; Basu, J.; Enache-Pommer, E.; Boercker, J. E.; Carter, C. B.; Kortshagen, U. R.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. Photosensitization of ZnO Nanowires with CdSe Quantum Dots for Photovoltaic Devices. *Nano Lett.* **2007**, *7* (6), 1793–1798. <https://doi.org/10.1021/nl070430o>.
- (164) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Peters, J. A.; Liu, Z.; Sebastian, M.; Im, J.; Chasapis, T. C.; Wibowo, A. C.; Chung, D. Y.; Freeman, A. J.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13* (7), 2722–2727. <https://doi.org/10.1021/cg400645t>.
- (165) Song, J.; Cui, Q.; Li, J.; Xu, J.; Wang, Y.; Xu, L.; Xue, J.; Dong, Y.; Tian, T.; Sun, H.; Zeng, H. Ultralarge All-Inorganic Perovskite Bulk Single Crystal for High-Performance Visible–Infrared Dual-Modal Photodetectors. *Advanced Optical Materials* **2017**, *5* (12), 1700157. <https://doi.org/10.1002/adom.201700157>.
- (166) Lei, J.; Gao, F.; Wang, H.; Li, J.; Jiang, J.; Wu, X.; Gao, R.; Yang, Z.; Liu, S. (Frank). Efficient Planar CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells by Dual-Source Vacuum Evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *187*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.07.009>.
- (167) Li, H.; Tong, G.; Chen, T.; Zhu, H.; Li, G.; Chang, Y.; Wang, L.; Jiang, Y. Interface Engineering Using a Perovskite Derivative Phase for Efficient and Stable CsPbBr₃ Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (29), 14255–14261. <https://doi.org/10.1039/C8TA03811B>.
- (168) Wang, P.; Zhang, X.; Zhou, Y.; Jiang, Q.; Ye, Q.; Chu, Z.; Li, X.; Yang, X.; Yin, Z.; You, J. Solvent-Controlled Growth of Inorganic Perovskite Films in Dry Environment for Efficient and Stable Solar Cells. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 2225. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04636-4>.
- (169) Duan, J.; Zhao, Y.; He, B.; Tang, Q. Simplified Perovskite Solar Cell with 4.1% Efficiency Employing Inorganic CsPbBr₃ as Light Absorber. *Small* **2018**, *14* (20), 1704443. <https://doi.org/10.1002/smll.201704443>.
- (170) Liu, J.; Zhu, L.; Xiang, S.; Wei, Y.; Xie, M.; Liu, H.; Li, W.; Chen, H. Growing High-Quality CsPbBr₃ by Using Porous CsPb₂Br₅ as an Intermediate: A Promising Light Absorber in Carbon-Based Perovskite Solar Cells. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3* (1), 184–194. <https://doi.org/10.1039/C8SE00442K>.
- (171) Liang, J.; Wang, C.; Wang, Y.; Xu, Z.; Lu, Z.; Ma, Y.; Zhu, H.; Hu, Y.; Xiao, C.; Yi, X.; Zhu, G.; Lv, H.; Ma, L.; Chen, T.; Tie, Z.; Jin, Z.; Liu, J. All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (49), 15829–15832. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10227>.
- (172) Ding, J.; Zhao, Y.; Duan, J.; He, B.; Tang, Q. Alloy-Controlled Work Function for Enhanced Charge Extraction in All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **2018**, *11* (9), 1432–1437. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800060>.
- (173) Poli, I.; Baker, J.; McGettrick, J.; De Rossi, F.; Eslava, S.; Watson, T.; Cameron, P. J. Screen Printed Carbon CsPbBr₃ Solar Cells with High Open-Circuit Photovoltage. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (38), 18677–18686. <https://doi.org/10.1039/C8TA07694D>.
- (174) Guo, H.; Pei, Y.; Zhang, J.; Cai, C.; Zhou, K.; Zhu, Y. Doping with SnBr₂ in CsPbBr₃ to Enhance the Efficiency of All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (36), 11234–11243. <https://doi.org/10.1039/C9TC03359A>.
- (175) Liu, X.; Tan, X.; Liu, Z.; Ye, H.; Sun, B.; Shi, T.; Tang, Z.; Liao, G. Boosting the Efficiency of Carbon-Based Planar CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells by a Modified Multistep Spin-Coating Technique and Interface Engineering. *Nano Energy* **2019**, *56*, 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.053>.

- (176) Zhang, Y.; Luo, L.; Hua, J.; Wang, C.; Huang, F.; Zhong, J.; Peng, Y.; Ku, Z.; Cheng, Y. Moisture Assisted CsPbBr₃ Film Growth for High-Efficiency, All-Inorganic Solar Cells Prepared by a Multiple Sequential Vacuum Deposition Method. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, *98*, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.03.021>.
- (177) Basu, S.; Dutta, A. Modified Heterojunction Based on Zinc Oxide Thin Film for Hydrogen Gas-Sensor Application. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1994**, *22* (2), 83–87. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87004-7).
- (178) Miller, B. G.; Traut, T. W.; Wolfenden. A Role for Zinc in OMP Decarboxylase, an Unusually Proficient Enzyme. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (11), 2666–2667. <https://doi.org/10.1021/ja980066i>.
- (179) Mitzner, K. D.; Sternhagen, J.; Galipeau, D. W. Development of a Micromachined Hazardous Gas Sensor Array. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, *93* (1–3), 92–99. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00244-2).
- (180) Mitra, P.; Chatterjee, A. P.; Maiti, H. S. ZnO Thin Film Sensor. *Materials Letters* **1998**, *35* (1–2), 33–38. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00215-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00215-2).
- (181) Chang, J. F.; Kuo, H. H.; Leu, I. C.; Hon, M. H. The Effects of Thickness and Operation Temperature on ZnO:Al Thin Film CO Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, *84* (2–3), 258–264. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00034-5).
- (182) Williams, D. E. Semiconducting Oxides as Gas-Sensitive Resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, *57* (1–3), 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00133-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1).
- (183) Neuberger, R.; Müller, G.; Ambacher, O.; Stutzmann, M. High-Electron-Mobility AlGaIn/GaN Transistors (HEMTs) for Fluid Monitoring Applications. *phys. stat. sol. (a)* **2001**, *185* (1), 85–89. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200105\)185:1<85::AID-PSSA85>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200105)185:1<85::AID-PSSA85>3.0.CO;2-U).
- (184) Wang, J. X.; Sun, X. W.; Yang, Y.; Huang, H.; Lee, Y. C.; Tan, O. K.; Vayssieres, L. Hydrothermally Grown Oriented ZnO Nanorod Arrays for Gas Sensing Applications. *Nanotechnology* **2006**, *17* (19), 4995–4998. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/037>.
- (185) Kim, Y. S.; Ha, S.-C.; Kim, K.; Yang, H.; Choi, S.-Y.; Kim, Y. T.; Park, J. T.; Lee, C. H.; Choi, J.; Paek, J.; Lee, K. Room-Temperature Semiconductor Gas Sensor Based on Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanorod Film. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (21), 213105. <https://doi.org/10.1063/1.1929872>.
- (186) Kang, Z.; Bai, Z.; Zhang, Y. Chapter 6. Photoelectrochemical Devices. In *Nanoscience & Nanotechnology Series*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2017; pp 175–193. <https://doi.org/10.1039/9781788010238-00175>.
- (187) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (188) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. Artificial Photosynthesis for Solar Water-Splitting. *Nature Photon* **2012**, *6* (8), 511–518. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.175>.
- (189) Lin, Y.-G.; Hsu, Y.-K.; Chen, Y.-C.; Chen, L.-C.; Chen, S.-Y.; Chen, K.-H. Visible-Light-Driven Photocatalytic Carbon-Doped Porous ZnO Nanoarchitectures for Solar Water-Splitting. *Nanoscale* **2012**, *4* (20), 6515. <https://doi.org/10.1039/c2nr31800h>.
- (190) Kang, Z.; Yan, X.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Bai, Z.; Liu, Y.; Zhao, K.; Cao, S.; Zhang, Y. Self-Powered Photoelectrochemical Biosensing Platform Based on Au NPs@ZnO Nanorods Array. *Nano Res.* **2016**, *9* (2), 344–352. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0913-9>.

- (191) Chouhan, N.; Yeh, C. L.; Hu, S.-F.; Liu, R.-S.; Chang, W.-S.; Chen, K.-H. Photocatalytic CdSe QDs-Decorated ZnO Nanotubes: An Effective Photoelectrode for Splitting Water. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (12), 3493. <https://doi.org/10.1039/c0cc05548d>.
- (192) Bai, Z.; Yan, X.; Kang, Z.; Hu, Y.; Zhang, X.; Zhang, Y. Photoelectrochemical Performance Enhancement of ZnO Photoanodes from ZnIn₂S₄ Nanosheets Coating. *Nano Energy* **2015**, 14, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.005>.
- (193) Park, S.; Chang, W. J.; Lee, C. W.; Park, S.; Ahn, H.-Y.; Nam, K. T. Photocatalytic Hydrogen Generation from Hydriodic Acid Using Methylammonium Lead Iodide in Dynamic Equilibrium with Aqueous Solution. *Nat Energy* **2016**, 2 (1), 16185. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.185>.
- (194) Liu, Y.; Ma, Z. Combining G-C₃N₄ with CsPbI₃ for Efficient Photocatalysis under Visible Light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, 628, 127310. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127310>.
- (195) Wu, Y.; Wang, P.; Guan, Z.; Liu, J.; Wang, Z.; Zheng, Z.; Jin, S.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H.; Huang, B. Enhancing the Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Mixed-Halide Perovskite CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x Achieved by Bandgap Funneling of Charge Carriers. *ACS Catal.* **2018**, 8 (11), 10349–10357. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02374>.
- (196) Paracchino, A.; Brauer, J. C.; Moser, J.-E.; Thimsen, E.; Graetzel, M. Synthesis and Characterization of High-Photoactivity Electrodeposited Cu₂O Solar Absorber by Photoelectrochemistry and Ultrafast Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (13), 7341–7350. <https://doi.org/10.1021/jp301176y>.
- (197) Li, R.; Li, X.; Wu, J.; Lv, X.; Zheng, Y.-Z.; Zhao, Z.; Ding, X.; Tao, X.; Chen, J.-F. Few-Layer Black Phosphorus-on-MAPbI₃ for Superb Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution from HI Splitting. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, 259, 118075. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118075>.
- (198) Bati, A. S. R.; Zhong, Y. L.; Burn, P. L.; Nazeeruddin, M. K.; Shaw, P. E.; Batmunkh, M. Next-Generation Applications for Integrated Perovskite Solar Cells. *Commun Mater* **2023**, 4 (1), 2. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00325-4>.
- (199) Bai, Z.; Yan, X.; Li, Y.; Kang, Z.; Cao, S.; Zhang, Y. 3D-Branched ZnO/CdS Nanowire Arrays for Solar Water Splitting and the Service Safety Research. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (3), 1501459. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501459>.
- (200) Chopra, K. L.; Das, S. R. Properties of Thin Films for Solar Cells. In *Thin Film Solar Cells*; Springer US: Boston, MA, 1983; pp 275–347. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0418-8_6.
- (201) Lefebvre, A. H.; McDonell, V. G. *Atomization and Sprays*, Second edition.; Combustion an international series; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton London New York, 2017.
- (202) *The 2013 International Conference of Computational Intelligence and Intelligent Systems, the 2013 International Conference of Computer Science and Engineering, the 2013 International Conference of Electrical and Electronics Engineering, the 2013 International Conference of Information Security and Internet Engineering, the 2013 International Conference of Parallel and Distributed Computing, the 2013 International Conference of Wireless Networks*; Ao, S. I., International Association of Engineers, Eds.; World Congress on Engineering, WCE 2013 : 3 - 5 July, 2013, Imperial College London, London, U.K / organized by IAENG, International Association of Engineers. S.I. Ao ... (eds.); IAENG: Hong Kong, 2013.

- (203) Carniglia, C. K. Scalar Scattering Theory for Multilayer Optical Coatings. *OE* **1979**, *18* (2), 182104. <https://doi.org/10.1117/12.7972335>.
- (204) Perednis, D. Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells, SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH, 2003.
- (205) Filipovic, L.; Selberherr, S.; Mutinati, G. C.; Brunet, E.; Steinhauer, S.; Kock, A.; Teva, J.; Kraft, J.; Siegert, J.; Schrank, F. Modeling Spray Pyrolysis Deposition. **2013**.
- (206) Mehrabian, M.; Dalir, S.; Mahmoudi, G.; Mirosław, B.; Babashkina, M. G.; Dektereva, A. V.; Safin, D. A. A Highly Stable All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cell. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (32), 3699–3703. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900562>.
- (207) Böer, K. W. *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36748-9>.
- (208) Zinke-Allmang, M. Phase Separation on Solid Surfaces: Nucleation, Coarsening and Coalescence Kinetics. *Thin Solid Films* **1999**, *346* (1–2), 1–68. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01479-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01479-5).
- (209) Morosanu, C. . E. *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier.; 2016.
- (210) Chopra, K. L.; Das, S. R. *Thin Film Solar Cells*; Springer US: Boston, MA, 1983. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0418-8>.
- (211) Nasirpour, F. *Electrodeposition of Nanostructured Materials*; Springer Series in Surface Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2017; Vol. 62. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44920-3>.
- (212) Pandey. *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, 1st ed.; CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315213989>.
- (213) Dharmadasa, I. M. Electrochemical Deposition of Solar Energy Materials. In *Advances in Thin-Film Solar Cells*; Jenny Stanford Publishing, 2018; pp 43–70. <https://doi.org/10.1201/9780429020841-3>.
- (214) Dharmadasa, I. M. *Advances in Thin-Film Solar Cells*; Pan Stanford publ: Singapore, 2013.
- (215) Sobayel, K.; Akhtaruzzaman, Md.; Rahman, K. S.; Ferdaous, M. T.; Al-Mutairi, Z. A.; Alharbi, H. F.; Alharthi, N. H.; Karim, M. R.; Hasmady, S.; Amin, N. A Comprehensive Defect Study of Tungsten Disulfide (WS₂) as Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells by Numerical Simulation. *Results in Physics* **2019**, *12*, 1097–1103. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.049>.
- (216) Tyona, M. D. A Theoretical Study on Spin Coating Technique. *Advances in materials Research* **2013**, *2* (4), 195–208. <https://doi.org/10.12989/AMR.2013.2.4.195>.
- (217) Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *Journal of Applied Physics* **1978**, *49* (7), 3993–3997. <https://doi.org/10.1063/1.325357>.
- (218) Chang, P.-C.; Lu, J. G. ZnO Nanowire Field-Effect Transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **2008**, *55* (11), 2977–2987. <https://doi.org/10.1109/TED.2008.2005181>.
- (219) Hanaor, D. A. H.; Triani, G.; Sorrell, C. C. Morphology and Photocatalytic Activity of Highly Oriented Mixed Phase Titanium Dioxide Thin Films. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205* (12), 3658–3664. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.007>.
- (220) Bouzidi, B. Dépôt Par Electrodeposition et Caracterisation de Materiaux Destines a La Fabrication de Cellules Photovoltaïques a Base de Couches Minces, Université Ferhat Abbas - Setif, 2018.

- (221) *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*; Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, S., Eds.; Materials characterization series; Butterworth-Heinemann ; Manning: Boston : Greenwich, CT, 1992.
- (222) Robertson, J. H. *Elements of X-Ray Diffraction* by B. D. Cullity. *Acta Cryst A* **1979**, 35 (2), 350–350. <https://doi.org/10.1107/S0567739479000917>.
- (223) Pei, Y.; Guo, H.; Hu, Z.; Zhang, J.; Zhu, Y. BiBr₃ as an Additive in CsPbBr₃ for Carbon-Based All-Inorganic Perovskite Solar Cell. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 835, 155283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155283>.
- (224) Hayes, G. R.; Deveaud, B. Is Luminescence from Quantum Wells Due to Excitons? *phys. stat. sol. (a)* **2002**, 190 (3), 637–640. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200204\)190:3<637::AID-PSSA637>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200204)190:3<637::AID-PSSA637>3.0.CO;2-7).
- (225) Niemegeers, A.; Burgelman, M. Numerical Modelling of AC-Characteristics of CdTe and CIS Solar Cells. In *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*; IEEE: Washington, DC, USA, 1996; pp 901–904. <https://doi.org/10.1109/PVSC.1996.564274>.
- (226) Salem, M. S.; Shaker, A.; Othman, M. S.; Al-Bagawia, A. H.; Fedawy, M.; Aleid, G. M. Numerical Analysis and Design of High Performance HTL-Free Antimony Sulfide Solar Cells by SCAPS-1D. *Optical Materials* **2022**, 123, 111880. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111880>.
- (227) Burgelman, M.; Nollet, P.; Degraeve, S. Modelling Polycrystalline Semiconductor Solar Cells. *Thin Solid Films* **2000**, 361–362, 527–532. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00825-1).
- (228) Soumahoro, I.; Moubah, R.; Schmerber, G.; Colis, S.; Aouaj, M. A.; Abd-lefdil, M.; Hassanain, N.; Berrada, A.; Dinia, A. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Fe-Doped ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis Method. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (16), 4593–4596. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.039>.
- (229) Liu, H.; Yang, J.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wei, M. Ferromagnetism and Exchange Bias in Fe-Doped ZnO Nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 112 (3), 1021–1023. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.004>.
- (230) Chen, G.; Peng, J. J.; Song, C.; Zeng, F.; Pan, F. *Interplay between chemical state, electric properties, and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films*. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4794882> (accessed 2020-09-21).
- (231) Al-Kuhaili, M. F.; Durrani, S. M. A.; El-Said, A. S.; Heller, R. Enhancement of the Refractive Index of Sputtered Zinc Oxide Thin Films through Doping with Fe₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 690, 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.165>.
- (232) Salaken, S. M.; Farzana, E.; Podder, J. Effect of Fe-Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *J. Semicond.* **2013**, 34 (7), 073003. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/7/073003>.
- (233) Rodnyi, P.; Venevtsev, I.; Gorokhova, E.; Eron'ko, S.; Chizhov, A.; Muktepavela, F. Ultrafast Luminescence of Ga- and In-Doped ZnO Ceramics. *Optical Materials: X* **2021**, 12, 100106. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100106>.
- (234) Xiaoming, Y.; Xuan, Y.; Jianjun, Z.; Dekun, Z.; Jian, N.; Hongkun, C.; Dexian, Z.; Ying, Z. Investigation of Light Transmission and Scattering Properties in Silver Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Materials letters* **2015**, 145, 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.025>.

- (235) Huang, F.; Xie, B.; Wu, B.; Shao, L.; Li, M.; Wang, H.; Jiang, Y.; Song, Y. Enhancing the Crystallinity and Surface Roughness of Sputtered TiO₂ Thin Film by ZnO Underlayer. *Applied Surface Science* **2009**, 255 (15), 6781–6785. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.060>.
- (236) Saha, B.; Das, S.; Chattopadhyay, K. K. Electrical and Optical Properties of Al Doped Cadmium Oxide Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91 (18), 1692–1697. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.025>.
- (237) Parra-Palomino, A.; Perales-Perez, O.; Singhal, R.; Tomar, M.; Jinwoo, H. Structural, Optical, and Magnetic Characterization of Monodisperse Fe-Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **103** (7). <https://doi.org/10.1063/1.2834705>.
- (238) Goktas, A.; Mutlu, I. H.; Yamada, Y. Influence of Fe-Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Method. *Superlattices and Microstructures* **2013**, 57, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.02.010>.
- (239) Diouri, J.; Lascaray, J. P.; Amrani, M. E. Effect of the Magnetic Order on the Optical-Absorption Edge in Cd 1 – x Mn x Te. *Phys. Rev. B* **1985**, 31 (12), 7995–7999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.7995>.
- (240) Bylsma, R. B.; Becker, W. M.; Kossut, J.; Debska, U.; Yoder-Short, D. Dependence of Energy Gap on x and T in Zn 1 – x Mn x Se: The Role of Exchange Interaction. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (12), 8207–8215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8207>.
- (241) Ando, K.; Saito, H.; Jin, Z.; Fukumura, T.; Kawasaki, M.; Matsumoto, Y.; Koinuma, H. Large Magneto-Optical Effect in an Oxide Diluted Magnetic Semiconductor Zn_{1–x}CoxO. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (18), 2700–2702. <https://doi.org/10.1063/1.1368375>.
- (242) Saleh, R.; Prakoso, S. P.; Fishli, A. The Influence of Fe Doping on the Structural, Magnetic and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, 324 (5), 665–670. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.059>.
- (243) Harvey, J. E. Fourier Treatment of Near-field Scalar Diffraction Theory. *American Journal of Physics* **1979**, 47 (11), 974–980. <https://doi.org/10.1119/1.11600>.
- (244) Giusti, G.; Consonni, V.; Puyoo, E.; Bellet, D. High Performance ZnO-SnO₂:F Nanocomposite Transparent Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (16), 14096–14107. <https://doi.org/10.1021/am5034473>.
- (245) Ragheb, H.; Hancock, E. R. The Modified Beckmann–Kirchhoff Scattering Theory for Rough Surface Analysis. *Pattern Recognition* **2007**, 40 (7), 2004–2020. <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2006.10.007>.
- (246) Dominé, D.; Haug, F.-J.; Battaglia, C.; Ballif, C. Modeling of Light Scattering from Micro- and Nanotextured Surfaces. *Journal of Applied Physics* **2010**, 107 (4). <https://doi.org/10.1063/1.3295902>.
- (247) Krč, J.; Zeman, M.; Kluth, O.; Smole, F.; Topič, M. Effect of Surface Roughness of ZnO:Al Films on Light Scattering in Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* **2003**, 426 (1–2), 296–304. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00006-3).
- (248) Lmai, F.; Moubah, R.; El Amiri, A.; Abid, Y.; Soumahoro, I.; Hassanain, N.; Colis, S.; Schmerber, G.; Dinia, A.; Lassri, H. Spin Wave Study and Optical Properties in Fe-Doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Optical Materials* **2016**, 57, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.009>.

- (249) Krč, J.; Zeman, M.; Smole, F.; Topič, M. Optical Modeling of α -Si:H Solar Cells Deposited on Textured Glass/SnO₂ Substrates. *Journal of Applied Physics* **2002**, 92 (2), 749–755. <https://doi.org/10.1063/1.1487910>.
- (250) Postica, V.; Vahl, A.; Santos-Carballal, D.; Dankwort, T.; Kienle, L.; Hoppe, M.; Cadi-Essadek, A.; de Leeuw, N. H.; Teresa, M.-I.; Adelung, R.; Faupel, F.; Lupan, O. Tuning ZnO Sensors Reactivity toward Volatile Organic Compounds via Ag Doping and Nanoparticle Functionalization. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, 11 (34), 31452–31466. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07275>.
- (251) Ikram, M.; Aslam, S.; Haider, A.; Naz, S.; Ul-Hamid, A.; Shahzadi, A.; Ikram, M.; Haider, J.; Ahmad, S. O. A.; Butt, A. R. Doping of Mg on ZnO Nanorods Demonstrated Improved Photocatalytic Degradation and Antimicrobial Potential with Molecular Docking Analysis. *Nanoscale Res Lett* **2021**, 16 (1), 78. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03537-8>.
- (252) Chen, B.; Hou, T. N.; Chonglin, C. *Raman and photoluminescence spectroscopy investigations of ZnO nanostructures*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17458080601013512> (accessed 2020-09-20).
- (253) Karamat, S.; Rawat, R. S.; Lee, P.; Tan, T. L.; Ramanujan, R. V. Structural, Elemental, Optical and Magnetic Study of Fe Doped ZnO and Impurity Phase Formation. *Progress in Natural Science: Materials International* **2014**, 24 (2), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.009>.
- (254) Postica, V. Multifunctional Device Based on ZnO_Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2016**, 14.
- (255) Murmu, P. P.; Mendelsberg, R. J.; Kennedy, J.; Carder, D. A.; Ruck, B. J.; Markwitz, A.; Reeves, R. J.; Malar, P.; Osipowicz, T. Structural and Photoluminescence Properties of Gd Implanted ZnO Single Crystals. *Journal of Applied Physics* **2011**, 110 (3), 033534. <https://doi.org/10.1063/1.3619852>.
- (256) Srinivasulu, T.; Saritha, K.; Reddy, K. T. R. Synthesis and Characterization of Fe-Doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *Modern Electronic Materials* **2017**, 3 (2), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.
- (257) Koyano, M.; Quoc Bao, P.; Thanh Binh, L. thi; Hong Ha, L.; Ngoc Long, N.; Katayama, S. Photoluminescence and Raman Spectra of ZnO Thin Films by Charged Liquid Cluster Beam Technique. *phys. stat. sol. (a)* **2002**, 193 (1), 125–131. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200209\)193:1<125::AID-PSSA125>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200209)193:1<125::AID-PSSA125>3.0.CO;2-X).
- (258) Li, H. D.; Yu, S. F.; Abiyasa, A. P.; Yuen, C.; Lau, S. P.; Yang, H. Y.; Leong, E. S. P. Strain Dependence of Lasing Mechanisms in ZnO Epilayers. *Applied Physics Letters* **2005**, 86 (26). <https://doi.org/10.1063/1.1968418>.
- (259) Kennedy, J.; Murmu, P. P.; Manikandan, E.; Lee, S. Y. Investigation of Structural and Photoluminescence Properties of Gas and Metal Ions Doped Zinc Oxide Single Crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 616, 614–617. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.179>.
- (260) Ariyakkani, P.; Suganya, L.; Sundaresan, B. Investigation of the Structural, Optical and Magnetic Properties of Fe Doped ZnO Thin Films Coated on Glass by Sol-Gel Spin Coating Method. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 695, 3467–3475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.011>.
- (261) Chelouche, A.; Djouadi, D.; Aksas, A. Study of Structural and Optical Properties of Iron Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2013**, 64 (1), 10304. <https://doi.org/10.1051/epjap/2013130336>.

- (262) Guo, W.; Zhao, B.; Zhou, Q.; He, Y.; Wang, Z.; Radacsi, N. Fe-Doped ZnO/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Synergic Enhanced Gas Sensing Performance for the Effective Detection of Formaldehyde. *ACS Omega* **2019**, 4 (6), 10252–10262. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00734>.
- (263) Atourki, L.; Ihalane, E. H.; Kirou, H.; Bouabid, K.; Elfanaoui, A.; Laanab, L.; Portier, X.; Ihlal, A. Characterization of Nanostructured ZnO Grown by Linear Sweep Voltammetry. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, 148, 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.003>.
- (264) Verrier, C.; Appert, E.; Chaix-Pluchery, O.; Rapenne, L.; Rafhay, Q.; Kaminski-Cachopo, A.; Consonni, V. Effects of the pH on the Formation and Doping Mechanisms of ZnO Nanowires Using Aluminum Nitrate and Ammonia. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (21), 13111–13122. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01916>.
- (265) Izaki, M.; Omi, T. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (3), L53–L55. <https://doi.org/10.1149/1.1836529>.
- (266) Pauporté, T.; Lincot, D. Electrodeposition of Semiconductors for Optoelectronic Devices: Results on Zinc Oxide. *Electrochimica Acta* **2000**, 45 (20), 3345–3353. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00405-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00405-9).
- (267) McLaren, A.; Valdes-Solis, T.; Li, G.; Tsang, S. C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (35), 12540–12541. <https://doi.org/10.1021/ja9052703>.
- (268) Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Lévy-Clément, C. Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 621 (2), 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.015>.
- (269) Zhou, H.; Yi, D.; Yu, Z.; Xiao, L.; Li, J. Preparation of Aluminum Doped Zinc Oxide Films and the Study of Their Microstructure, Electrical and Optical Properties. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (17), 6909–6914. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.01.041>.
- (270) Nasr, B.; Dasgupta, S.; Wang, D.; Mechau, N.; Kruk, R.; Hahn, H. Electrical Resistivity of Nanocrystalline Al-Doped Zinc Oxide Films as a Function of Al Content and the Degree of Its Segregation at the Grain Boundaries. *Journal of Applied Physics* **2010**, 108 (10), 103721. <https://doi.org/10.1063/1.3511346>.
- (271) Harris, G. B. X. Quantitative Measurement of Preferred Orientation in Rolled Uranium Bars. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1952**, 43 (336), 113–123. <https://doi.org/10.1080/14786440108520972>.
- (272) Kıcı, N.; Tüken, T.; Erken, O.; Gumus, C.; Ufuktepe, Y. Nanostructured ZnO Films in Forms of Rod, Plate and Flower: Electrodeposition Mechanisms and Characterization. *Applied Surface Science* **2016**, 377, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.111>.
- (273) *Nanostructured Materials - Fabrication to Applications*; Seehra, M. S., Ed.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/65164>.
- (274) Wang, X.; Song, J.; Wang, Z. L. Nanowire and Nanobelt Arrays of Zinc Oxide from Synthesis to Properties and to Novel Devices. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (8), 711. <https://doi.org/10.1039/b616963p>.
- (275) Lin, J. C.; Choudhury, A.; Tseng, Y. T.; Peng, K. C. Electroplating of ZnO Influenced by the Concentration of Aluminum Nitrate in the Bath. *MSF* **2016**, 863, 102–107. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.863.102>.

- (276) Liang, Y.-C. Microstructure and Optical Properties of Electrodeposited Al-Doped ZnO Nanosheets. *Ceramics International* **2012**, *38* (1), 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.154>.
- (277) Kemell, M.; Dartigues, F.; Ritala, M.; Leskelä, M. Electrochemical Preparation of In and Al Doped ZnO Thin Films for CuInSe₂ Solar Cells. *Thin Solid Films* **2003**, *434* (1–2), 20–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00464-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00464-4).
- (278) Cheng, H.-M.; Chiu, W.-H.; Lee, C.-H.; Tsai, S.-Y.; Hsieh, W.-F. Formation of Branched ZnO Nanowires from Solvothermal Method and Dye-Sensitized Solar Cells Applications. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (42), 16359–16364. <https://doi.org/10.1021/jp805239k>.
- (279) Pradhan, D.; Leung, K. T. Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (5), 1357–1364. <https://doi.org/10.1021/jp076890n>.
- (280) Cao, B.; Cai, W. From ZnO Nanorods to Nanoplates: Chemical Bath Deposition Growth and Surface-Related Emissions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (3), 680–685. <https://doi.org/10.1021/jp076870l>.
- (281) Wang, W.; Ai, T.; Li, W.; Jing, R.; Fei, Y.; Feng, X. Photoelectric and Electrochemical Performance of Al-Doped ZnO Thin Films Hydrothermally Grown on Graphene-Coated Polyethylene Terephthalate Bilayer Flexible Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28148–28157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08181>.
- (282) Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Xu, D. Morphological Control of ZnO Nanostructures by Electrodeposition. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (28), 13519–13522. <https://doi.org/10.1021/jp051007b>.
- (283) Käbisch, S.; Gluba, M. A.; Klimm, C.; Krause, S.; Koch, N.; Nickel, N. H. Polarity Driven Morphology of Zinc Oxide Nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (10), 103106. <https://doi.org/10.1063/1.4820410>.
- (284) Adachi, Y.; Ohashi, N.; Ohnishi, T.; Ohgaki, T.; Sakaguchi, I.; Haneda, H.; Lippmaa, M. Change in Polarity of Zinc Oxide Films Grown on Sapphire Substrates without Insertion of Any Buffer Layer. *J. Mater. Res.* **2008**, *23* (12), 3269–3272. <https://doi.org/10.1557/JMR.2008.0404>.
- (285) Srikant, V.; Clarke, D. R. On the Optical Band Gap of Zinc Oxide. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83* (10), 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>.
- (286) Hammarberg, E.; Prodi-Schwab, A.; Feldmann, C. Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Aluminium- and Indium-Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *334* (1), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.010>.
- (287) Lin, Z.; Zhu, H.; Zhou, L.; Du, J.; Zhang, C.; Xu, Q.-H.; Chang, J.; Ouyang, J.; Hao, Y. Investigation on the Structural, Morphological, Electronic and Photovoltaic Properties of a Perovskite Thin Film by Introducing Lithium Halide. *RSC Adv.* **2018**, *8* (21), 11455–11461. <https://doi.org/10.1039/C8RA01199K>.
- (288) Moustafa, M.; Ismail, Z.; Hashem, E.; Ghannam, R.; Abdellatif, S. Investigating the Tradeoff Between Transparency and Efficiency in Semitransparent Bifacial Mesosuperstructured Solar Cells for Millimeter-Scale Applications. *IEEE J. Photovoltaics* **2021**, *11* (5), 1222–1235. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2021.3086443>.
- (289) Putra, N. M. D.; Sugianto, P.; Marwoto, P.; Murtafiatin, R.; Permadis, D. The SCAPS-1D Modeling of ZnO/CdS/CdTe Thin Film: Analysis of Thickness and Stoichiometric Fraction of Absorber Layer on Solar Cell Performance. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021, p 022029.

- (290) Du, H.-J.; Wang, W.-C.; Zhu, J.-Z. Device Simulation of Lead-Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Solar Cells with High Efficiency. *Chinese Phys. B* **2016**, 25 (10), 108802. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/10/108802>.
- (291) Stamate, M. D. On the Dielectric Properties of Dc Magnetron TiO_2 Thin Films. *Applied Surface Science* **2003**, 218 (1–4), 318–323. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00624-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00624-X).
- (292) Stranks, S. D. Nonradiative Losses in Metal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (7), 1515–1525. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00239>.

- 1) Samira Bouzida, El Bachir Benamar, **Manale Battas**, Guy Schmerber, Zouheir Sekkat, Aziz Dinia, Abdelilah Slaoui, Mohammed Abd-Lefdil, Mohammed Regragui, Effect of potassium cyanide etching on structural, optical and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by a modified spray process, *Surface Review and Letters*, 26(9), 1950053, 2019
- 2) **Manale Battas**, Lahoucine Atourki, Khalid Bouabid, Ahmed Ihlal, Mohammed Abd-Lefdil, Mohammed Regragui, Investigations on the Growth Mechanism of Nanostructured ZnO: Shedding Light on the Effect of Al Doping, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 57 (1), 1-9, 2021.
- 3) Samira Bouzida, **Manale Battas**, El Bachir Benamar, Guy Schmerber, Aziz Dinia, Mohammed Abd-Lefdil, Mohammed Regragui, Effect of volume of the solution and sulfurization on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by spray assisted chemical vapour deposition method, *Materials Research Innovations*, *Materials Research Innovations*, 26(3), 127-133, 2022
- 4) H Elfagri, M Bouachri, A Frimane, M Fahoume, O Daoudi, **M Battas**, Optimization of simulations of thickness layers, temperature and defect density of cis based solar cells, with scaps-1d software, for photovoltaic application, *Chalcogenide Letters*, 18(4), 201-213, 2021
- 5) **Manale Battas**, El Mustapha El Jald, Ibrahima Soumahoro, Mohammed Regragui, Azzam Belayachi, Lahoucine Atourki, Mohammed Abd-Lefdil, Light scattering effect of iron doped zinc oxide thin films through structural and optical analysis, *Optik*, 255, 168704, 2022.

Résumé

Cette thèse explore les matériaux émergents, à base d'éléments abondants sur Terre, à savoir les nanomatériaux et couches minces ZnO, par dopage aux cations métalliques (Fe, Al), en plus de la pérovskite inorganique CsPbBr₃, pour des applications en photovoltaïque, en raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles. L'impact des mécanismes de nucléation et de croissance des matériaux, de la diffusion de la lumière au travers l'OTC, et les performances de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur sont étudiés, par des analyses de DRX, Raman, MEB, Photoluminescence, et par spectrophotomètre UV-Vis-NIR. Des études théoriques par la méthode de Pawley et par le logiciel Image J, de modélisation de la diffusion de la lumière par la théorie de diffusion scalaire, et de simulation des paramètres de performances de la cellule solaire FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/électrode, par SCAPS-1D, sont également exposés dans ce manuscrit.

Mots-clés : *Nanomatériaux, couche minces, matériaux abondants, matériaux transparents conducteurs, conversion de l'énergie*

Abstract

This thesis explores emerging and abundant materials, namely the nanomaterials and thin films ZnO doped with metal cations (Fe, Al), in addition to inorganic perovskite CsPbBr₃, for photovoltaic applications, owing to their exceptional optoelectronic properties. The impact of nucleation and growth materials' mechanisms, the light diffusion onto the TCO, and the evolution of solar cell performances with thickness of the absorber are studied, through DRX, Raman, SEM, Photoluminescence, and UV-Vis-NIR spectrophotometer analyses. Theoretical studies using Pawley method and ImageJ software, light scattering modeling by scalar scattering theory, and simulation of solar cell FTO/TiO₂/CsPbBr₃/CNT/electrode performance parameters, by SCAPS-1D, are also presented in this manuscript.

Keywords: *Nanomaterials, thin films, abundant materials, transparent conductive materials, energy conversion.*