

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

THESE

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{eme} CYCLE

SPECIALITE

PHYSIQUE DES COUCHES MINCES

THEME

Déposition et étude des couches pérovskites pour le photovoltaïque

Présentée Par :

Itidel BELAIDI

Soutenue le : **07/07/2021**

Devant le jury:

Président:	S .BOUDJADAR	Prof. Univ. Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur :	N. ATTAF	Prof. Univ. Frères Mentouri-Constantine1
Co-encadreur :	F.KHELFAOUI	M.C.B Univ. Abbes Laghrour- Khenchela
Examineurs :	A .ATTAF	Prof. Univ. Mohammed Khider - Biskra
	S .RAHMANE	Prof. Univ. Mohammed Khider - Biskra

الحمد لله الملك الوهاب

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse n'aurait pu s'accomplir sans la participation et l'aide de nombreuses personnes qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

الحمد لله le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la santé pour mener à bien ce présent.

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur **Nadhir Attaf** de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) à l'Université des Frères Mentouri- Constantine, d'avoir encadré et suivi de près mon travail. Je lui dois mon plus profond respect. Je m'incline devant son honnêteté, compétences et gentillesse. Ses précieux conseils, sa disponibilité et sa compréhension m'ont permis d'avancer et de mener à bien cette thèse. Il m'a permis, tout au long de ce parcours, de travailler dans une ambiance conviviale,

J'exprime toute ma reconnaissance encadreur Mme **Khelfaoui Fatima** mon co-encadreur, pour l'attention qu'il a porté pendant la préparation de ma thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse, m'a apporté soutien moral et savoir et pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Mohammed Saleh Aida** professeur à l'Université King Abdul-Aziz, Arabie Saoudite, pour sa patience, sa motivation, enthousiasme, connaissances et conseils immenses, merci beaucoup pour la confiance qu'il m'a accordé et pour ses aides à tout moment, que ce soit durant le travail expérimental ou lors de l'interprétation des résultats ou encore dans les perspectives de la recherche. Pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse.

j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Ismail .BOUDJAADAR ,Prof .Univ. Des Frères Mentouri-Constantine 1**. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de relire ce manuscrit et de présider le Jury de Soutenance.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Abdallah .ATTaf**, Prof. Univ. Biskra et **Saad .RAHMANE**, Prof. Univ. Biskra, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je n'oublie pas un grand remerciement et l'amour pour Mme **Radia**, Nassima et **Imen** nous avons passé d'excellents moments et pour les avoir encouragées et le soutien moral, a mes collègues doctorants de m'avoir accompagné durant ces années de thèse.

Enfin, je voudrais remercier toute ma famille pour le constant et précieux soutien, moral et matériel, qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études m'a accompagné, aidé, encouragé sans relâche Tous les mots du monde ne sauraient exprimer ma profonde gratitude pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. Que Dieu tout puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

الحمد لله الذي بفضلہ تتم الصالحات

Nidel Belaidi

Dédicace

Je voudrais dédier cet humble travail :

*À mes très Chers Parents qui ne quittés jamais, Qui ont
Veillé à ce que je sois ce que je suis devenu maintenant et pour leurs
affections et amours*

À mon très Chers épouse et mon fils Pousef

À mes frères Et mes sœurs

À toute ma famille

À mes amis chacun par son nom

*Enfin Je dédie ce modeste travail à tout ce qui
mon aidé à le réaliser.*

Stidel



Sommaire

ABREVIATIONS

AFM	: Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscope</i>).	
BC	: Bande de Conduction.	
BV	: Bande de Valence.	
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	: Méthyllamonium triode de Plomb	
DRX	: Diffraction des Rayons X.	
DMF	: Diméthyle Formamide	
DMSO	: Diméthyle Suloxyde	
EDX	: Energie Dispersive de rayons X (<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>).	
FWHM	: Largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>).	
GBL	: δ butyloctone	
HI	: Acid iodhydrique	
LED	: Diode électroluminescente (<i>Light Emitting Diode</i>).	
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage.	
MAI	: Méthyllamonium iode	
PL	: Photoluminescence.	
PLD	: Ablation laser (<i>Pulsed Laser Deposition</i>).	
p-Si	: Silicium dopé type P (Silicium dopé en Bore).	
TCO	: Oxyde transparent conducteur (<i>Transparent Conductive Oxide</i>).	
UV	: Ultra-Violet.	
σ	: Conductivité électrique	($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)
ρ	: Résistivité électrique	($\Omega \cdot \text{cm}$)
N	: Densité de porteurs de charge	
μ	: Mobilité de porteurs de charge	
q	: La charge électrique de l'électron	(eV)
R_{\square}	: Résistance carrée	
T	: Transmittance optique	(%)
d	: L'épaisseur des films	(cm)
ϕ_b	: hauteur de la barrière de potentiel	(eV)
$d(hkl)$: Distance interréticulaire	(\AA)
θ	: Angle de diffraction des rayons X	($^{\circ}$)
D	: Taille des cristallites	(nm)
α	: Coefficient d'absorption	(cm^{-1})
$h\nu$: Energie du photon	(eV)
E_g	: Energie du gap optique	(eV)
R	: Résistance électrique	(Ω)
I_s	: Densité du courant de saturation	(A)
n	: Facteur d'idéalité	
k	: Constante de Boltzmann	(JK-1)
C	: Capacité électrique	
I-V	: Courant - Tension	
C-V	: Capacité – Tension	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	7
Figure I. 2 : Centrale solaire à Concentration (CPV), puissance 19,9 GW, Seville (Source. Gema solar).....	10
Figure I. 3: Cellule dye sensitized solar cell panel (Source. Dyesol).....	11
Figure I. 4 : Cellule photovoltaïque organique (Source. Cambridge).....	11
Figure I.5: (a) couche mince en pérovskite, (b) cellule solaire de pérovskite.....	13
Figure I.6: Charte des rendements de différentes filières de cellules solaires. Source.....	16
Figure I.7: Structure cristalline de pérovskite organique-inorganiques ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).....	16
Figure I.8 : (a) Spectre de diffraction X d'une poudre de MAPI , (b) Spectre DRX de la couche mince de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée par spin- coating.....	18
Figure I.9: Modèle de structure des phases (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique de MAPI Error! Bookmark not defined.	
Figure I.10 : Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange.....	20
Figure I.11: Représentation schématique de l'adsorption d'un photon dans un semi-conducteur.....	22
Figure I.12. : Coefficient d'absorption effectif de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ comparé avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque.....	23
Figure I.13 : Exciton de type (a) Mott-Wannier et (b) Frenkel.....	25
Figure I.14: a) Formation et recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur , b) Photoluminescence d'un film mince de PEPI (la longueur d'onde d'excitation est de 405 nm, à partir d'une diode laser).....	25
Figure I.15. Schéma d'un transistor à effet de champ basé sur la pérovskite hybride ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3$) ₂ [SnI ₄] utilisé comme canal semi-conducteur.....	25

Figure I.16 : (a) Représentation schématique de la structure d'OILED. (b) spectres d'électroluminescence des diodes ITO/(OL) ₂ [PbX ₄]/Ga-In où X = Cl (en rouge), X = Br (en bleu) et X = I (en noir).....	27
Figure I.17 : Emission de lumière blanche par un cristal de (N-MEDA)[PbBr ₄], suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380$ nm).....	30
Figure 1.18 : Schéma représentant les processus physique se produisant dans une cellule solaire organique : d'un point de vue du dispositif (à gauche) et les transitions des niveaux énergétique (à droite).....	31
Figure I.19 : Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairage.....	32
Figure I.21 : Courbe I(V) représentant le phénomène d'hystérésis pour différentes vitesses de balayage en tension.....	35
Figure I.23 : Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype N-P: a) Avant contact et b) Après contact.....	37
Figure I.24 : Mécanismes de passage de courant dans une hétérojonction PN.....	38
Figure I.25: Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype N-N: a) Avant contact et b) Après contact.....	39
Figure I.26: La caractéristique I(V) d'une hétérojonction a) isotype, b) anisotype.....	40

CHAPITRE II

Figure II.1: Le protocole de dépôt de couches minces par spin-coating.....	45
Figure II.2: Procédure de formation de la pérovskite CH ₃ NH ₃ PbI ₃ en deux étapes sur un substrat de TiO ₂	46
Figure II.3 : Images MEB montrant un film de CH ₃ NH ₃ PbI ₃ déposé sur une couche mesoporeuse de TiO ₂ (a) en une seule étape et (b) en deux étapes séquentielles.....	47
Figure II.4: (a) Dépôt du sel PbX ₂ , (b) Immersion du substrat enduit de PbX ₂ dans la solution organique.....	48
Figure II.5: Spectres d'absorbance d'un film de PbI ₂ (1), d'un film de MAPI obtenu par spin-coating (2) et d'un film de MAPI obtenu par dip-coating.....	48
Figure II.6. Différentes étapes de la préparation chimique du sel d'iodure de méthylammonium (CH ₃ NH ₃ I ₃).....	50

Figure. II. 7: Photo représente l'appareil de Banc –Kolfer utilisé dans le test.....	51
Figure II.8 : Préparation du sel d'iodure de plomb.....	52
Figure. II.9: Différentes étapes du protocole expérimental de dépôt des couches minces Pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ par spin-coating.....	55
Figure.II.10 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.....	61
Figure. II.11 : Principe de diffraction des rayons-X par une structure cristalline : condition de Bragg.....	58
Figure. II.12: a) Processus de diffusion Raman .b) Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	60
Figure II.13: Photographie du microscope électronique à balayage (Horiba scientific JSM-7100) utilisé.....	62
Figure II.14: a)Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB...	63
Figure. II.15 : Schéma d'un appareil de microscope à la force atomique.....	64
Figure. II.16: le principe de fonctionnement d'UV-visible.....	65
Figure II.17 : Détermination du gap optique d'une couche mince pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$...	67
Figure. II. 18: Montage électrique utilisé pour la mesure $I(V)$ des couches minces.....	68
Figure. II.19: Schéma de principe de la mesure électrique par deux pointes sur une structure coplanaire.....	69
Figure II.20 : Traceur de courbe V-I des structures utilisé dans le présent travail.....	71
Figure II.21 : C(V)-mètre utilisé dans ce travail.....	72
Figure. II.22. Impédance mètre utilisé pour la mesure C-G-f.....	73

CHAPITRE III

Figure. III.1 : Variation de l'épaisseur de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées à différente vitesse de rotation ; a) DMF ,b) DMF+DMSO.....	77
Figure III.2: Spectres DRX des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée par spin coating , (a) avec le DMF , (b) DMF+DMSO.....	79
Figure III.3 : Courbes de $\beta \cos(\theta) = f(\sin \theta)$	81

Figure. III. 4 : Variation de D (a) et ϵ (b) des films préparés en différentes vitesses de rotation et différents solvants.....	82
Figure III.5 : Les spectres Raman de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparé avec différentes vitesses de rotation et solvants :a) DMF, b) DMF+DMSO.....	84
Figure III.6 : Images MEB des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparé avec différentes vitesses de rotation et solvants :a) DMF, b) DMF+DMSO.....	85
Figure.III.7 : Spectres EDX des couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparées avec DMF par spin coating à différentes vitesses de dépôt : (a) 750 rpm , (b) 1500rpm et (c) 1500rpm.....	88
Figure.III.8: Spectres EDX des couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparées avec DMF+DMSO par spin coating à différentes vitesses de dépôt : (a) 1000 rpm , (b) 1500rpm et (c) 2000rpm.....	89
Figure III.9: Spectre de la Transmittance des films de pérovskite réalisés à différents solvants :a) DMF ,b) mélange de DMF et DMSO.....	89
Figure III.10 : Effet de porosité sur la Transmittance spectres et différentes sources d'absorption.....	90
Figure III.11: variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour déterminer E_g pour des films préparés : a) DMF, b) DMF+DMSO.....	92
Figure. III.12: Variations des valeurs du E_g et E_{00} de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation et solvants.....	93
Figure. III.13 variations de la porosité et l'indice de réfraction pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation et solvants.....	94
Figure. III.14. Image AFM en 3D pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation : a)750 rpm, b) 1000 rpm, c)1500 rpm.....	95
Figure. III.15 Image AFM en 3D pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation : a)750 rpm,b) 1000 rpm, c)1500rpm,d) 2000 rpm.....	96
Figure III.16: Caractéristiques I (V) pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborées à différentes vitesses pour les deux solvants : a) DMF, b) DMF+DMSO	98
Figure III.17: Caractéristiques I (V) à différentes températures pour les couches élaborées avec une vitesse.....	100
Figure III.18 : Méthode de calcul de l'énergie d'activation.....	101

CHAPITRE IV

- Figure.IV.1:** Photographie de la couche de MAPI a) juste après le dépôt, b) après plusieurs mois.....107
- Figure IV.2 :** Spectres DRX des films déposés avec DMF avec différentes vitesses :-(a) 750 rpm tel que préparé ,(b) après vieillissement et 1000 rpm: (c) tel que cultivé et (d) après vieillissement.....108.
- Figure IV.3** Spectres DRX des films déposés avec DMF avec différentes vitesses : (a) 750 rpm tel que préparé, (b) après vieillissement ,1000 rpm: (c) tel que cultivé et (d) après vieillissement et 2000 rpm: (e) tel que cultivé et (f) après vieillissement.....108
- Figure IV.4 :** Transmission optique dans le domaine visible de la pérovskite fraîchement préparée et après vieillissement pour des films préparés en utilisant (a) DMF ,(b) DMF + DMSO.....110
- Figure. IV.5:** la décomposition possible de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ présence d'eau, d'UV et d' O_2 111
- Figure IV.6:** Histogramme taux de dégradation $\Delta I/I_0$ mesuré dans un film préparé avec le DMF etDMF+DMSO.....113
- Figure IV.7 :** Variation de la dégradation ($\Delta I/I_0$) en fonction de la grandeur porosité / épaisseur du film.....114
- Figure IV.8 :** Images MEB de films de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés à 1000 rpm vitesse de filage en utilisant (a) un solvant DMF et (b) un mélange de solvant.....115
- Figure IV.9 :** L'hétérojonction métallisée (a) : face arrière, (b) : face avant, (c) : Coupe schématique de la structure.....116
- Figure IV.10:** Images MEB du film réalisé ; a) sur du verre et b) sur du silicium.....117
- Figure. IV.11:** Caractéristique I-V visualisée sur le traceur de courbes.....118
- Figure IV.12:** Caractéristique I-V de l' hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ à l'obscurité.....119
- Figure. IV.13** Trace de $\ln I$ en fonction de la tension V120
- Figure IV.14:** Caractéristique I-V de la structure réalisée à différent Température.....121
- Figure IV.15 :** Tracé de $\ln I_s$ en fonction $10^3/T$122
- Figure IV.16 :** Caractéristique $C(V)$ de la structure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 / \text{Si}$ 123

Figure IV.17: Caractéristique ($1/C_2$) en fonction de tension (V) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$124

Figure. IV.18 Variation de la conductance mesurée en fonction de la fréquence angulaire.125

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1.1. Transitions de phases de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 16

CHAPITRE II

Tableau. II. 1 : Paramètres de déposition par spin- coating de couches minces pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$52

Tableau II.2 : Les anti solvants rajoutés aux couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ avant recuit.....53

CHAPITRE III

Tableaux.III .1: Valeurs de de Tension Superficielle et la Viscosité du Solution.....75

Tableau III.2 : Paramètres de mailles des couches Pérovskites réalisées sous différentes vitesses de rotation.....78

Tableau III .3 : les valeurs de E_g et E_{00} des films de pérovskites déposés à différentes vitesses de rotation pour les deux solvants.....93

Tableau.III.4. Les Valeurs de la rugosité de surface des différents films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 98

Tableau.III.5 :les valeurs de la conductivité électrique et et de la Resistance des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pour différentes vitesses de rotation100

Tableau III.6.a : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min (DMF).....102

Tableau III.6.b : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min(DMF).....103

Tableau III.6.c : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min (DMF+DMSO).....103

Tableau III.6.d : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min (DMF+DMSO).....103

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 Conditions de dépôt, épaisseur et porosité des différentes propriétés de la pérovskite de couches minces de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	111
Tableau IV.2 : Les principales caractéristiques de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	117
Tableau IV.3: : Les différents paramètres électriques R_s , I_s , η et Φ_b en fonction de la température d' hétérojonctions $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$	122

Sommaire

ABREVIATIONS & SYMBOLES	i
LISTE DES FIGURES	ii
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I: état de l'art des couches Pérovskites

Introduction.....	4
I.1. Energie solaire.....	4
I.2 Conversion photovoltaïque.....	5
❖ L'effet photovoltaïque.....	5
❖ Le photovoltaïque : historique de la technologie :	5
❖ Le photovoltaïque : principe de fonctionnement :.....	6
I.3 Différentes générations du photovoltaïque :.....	7
I.3.1 Première génération	8
- Les cellules monocristallines	8
- Les cellules poly-cristallines:.....	8
- Les cellules ruban	8
I.3.2 Deuxième génération :.....	8
Cellules CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin :.....	8
I.3.3 Troisième génération :... ..	9
- Cellules photovoltaïques à concentration (CPV) :.....	10
- Cellules à colorant (DSSC-Dye-sensitized solar cells) :.....	10
- Cellules organiques	11
I.3.4 Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite :.....	12
❖ Historique :.....	12
❖ développement des cellules pérovskites :.....	12
I.4 Les pérovskites halogénées hybrides :une nouvelle classe de semiconducteurs... 13	
❖ C'est quoi hybride ?.....	13
❖ Pourquoi la pérovskite hybride organique-inorganique ?.....	13
I.4.1 Composition des pérovskites hybrides :.....	15
I.5 Pérovskites hybrides 3D :.....	17
I.5.1 Structure cristalline :.....	17

Sommaire

I.5 .2 Propriétés optiques :.....	21
I.5.3 Propriétés électroniques :.....	23
I.5.4 photoluminescence :.....	24
I.6 Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques :.....	25
I.6.1 Transistors à effet de champ "FET" :.....	26
I.6.2 Diode électroluminescente "OILED" :.....	26
I.6.3 Les microcavités :.....	28
I.6.4 Emission de lumière blanche :.....	29
I.7.Caractéristiques d'une cellule :.....	30
- Tension à circuit ouvert V_{co} :.....	32
- Courant de court circuit I_{cc} :.....	32
- Point du fonctionnement P_m :.....	33
- Facteur de forme FF :.....	33
- Rendement η :.....	33
- Réponse spectrale d'une cellule solaire R_s :.....	34
II. l'hétérojonction.....	35
II.1 Définition:.....	35
II.2 L'intérêt de l'hétérojonction:.....	36
II.3 Les Types de l'hétérojonction :.....	36
❖ Hétérojonction anisotype :.....	36
❖ Mécanisme de passage de courant :.....	37
- Modèle d'Anderson :.....	37
- Modèle de Rediker :.....	37
- Modèle de Dolega :.....	37
❖ Hétérojonction isotype :.....	38
II.4 Caractéristique courant-tension (I-V) :... ..	39
II.5 Les Paramètres électriques de l'hétérojonction :.....	40
- Le facteur d'idéalité η :.....	40
- Le courant de saturation I_s :.....	41
- La résistance série R_s :.....	41
- La hauteur de barrière ϕ_b	41

Sommaire

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Partie I. Technique de dépôt des couches minces pérovskites par sol- gel :.....	44
I.1 Spin-coating.....	44
I.2 La technique de dépôt en deux étapes séquentielles :... ..	46
I.3 Dip-coating.....	47
II Synthèse Chimique :.....	49
II.1 Elaboration des couches minces pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	49
II.1.1 La préparation des sels d'halogénures d'ammoniu.....	49
II.1.2 Préparation du sel d'iodure de plomb (PbI_2) :.....	51
II.1.3 Choix des substrats :.....	52
• <i>préparation des substrats</i>	53
II.2. Procédure de déposition des couches pérovskites par spin coating :.....	53
II.3 Réalisation de l'hétérojonction :.....	56
Partie II : Techniques de caractérisations des couches minces pérovskites	57
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	
II.1. Mesure d'épaisseur	57
II.2 Caractérisations structurales.....	58
II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	58
• Détermination des paramètres de maille :.....	58
• Détermination de la taille des cristallites et les contraintes.....	59
II .2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman :.....	60
• Principe de la spectroscopie Raman :.....	61
II. 3 Caractérisations Morphologique :.....	61
II.3.1 Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :.....	61
II.3.2 Microscope à Force Atomique (AFM) :.....	63
- <i>Mode attractif</i>	63
- <i>Mode répulsif</i> :.....	63
II.4 Caractérisations Optiques.....	64
II.4.1 La spectroscopie UV-visible.....	64
a. Détermination du coefficient d'absorption :.....	65

Sommaire

b. Détermination de l'énergie de gap E_g et de l'énergie d'Urbach E_{00}	66
II.5 Caractérisations électriques :	67
II.5.1 Méthode de deux pointes :	67
II.5.2 Calcul de l'énergie d'activation :	70
II.6 Techniques de caractérisation de la structure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$	70
II.6.1 Mesure des caractéristiques I (V) :	70
II.6.2 Mesure des caractéristiques C(V) :	71
II.6.3 Mesure de conductance-capacité-fréquence :	72

Chapitre III: Résultats et Discussions des couches de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

III. Caractérisation des couches pérovskites :	75
III.1 Caractérisation de la solution	75
III.2 Epaisseurs des couches	76
III.3 Caractérisation structurales des films	76
III.3.1 Résultats de la Spectroscopie DRX :	78
❖ Paramètres de maille :	80
❖ Taille des cristallites et déformation :	80
III.3.2. Résultats de la spectroscopie Raman :	83
III.4 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB):	84
❖ La composition du film (EDS)	86
III.5. Etude optique :	88
a. Spectres de la Transmittance optique:	88
b. Gap optique et énergie d'Urbach	91
III.6. Propriétés Morphologique :	95
❖ III.A.3.1. Analyse des surfaces par AFM :	95
III.7 Etude électriques :	98
❖ Mesures de la conductivité :	98
❖ L'énergie d'activation :	101

Sommaire

Chapitre IV: Résultats et Discussions Dégradation des couches CH₃NH₃PbI₃ et Application

Parie A : ETUDE DE LA DEGRADATION DES COUCHES CH ₃ NH ₃ PbI ₃	105
IV .1 : Dégradation des couches pérovskites hybrides par vieillissement:.....	105
IV .A. 1 Etude par DRX :.....	107
IV .A. 2. Etude Optique :	109
IV .A. 3 Morphologie de surface	114
❖ Images par microscopie MEB.....	114
Parie B : Réalisation et caractérisation d'une hétérojonction Pérovskite CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Si...	115
IV.B. 1. Structures réalisées :.....	115
IV.B.2 Caractérisation de l'hétérojonction CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Si :.....	116
❖ Caractérisation de la couche CH ₃ NH ₃ PbI ₃	116
IV.B.3 Caractérisation de l'hétérojonction par (I-V) :.....	117
- La résistance série :.....	120
- Le facteur d'idéalité et le courant de saturation :.....	120
- La barrière de potentiel Φ_b :.....	121
IV.B.4.Caractérisation de l'hétérojonction par (C-V) :.....	123
IV.B.5Caractérisation de l'hétérojonction par la caractéristique (G- ω) :.....	124
Conclusion générale.....	127
Références bibliographiques	130

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale

L'enjeu actuel des énergies est axé sur la transition énergétique vers des énergies renouvelables et moins polluantes. Le travail de recherche rapporté dans ce manuscrit se situe dans le large contexte actuel de recherche de nouveaux dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques basés sur des matériaux innovants, facilement accessibles par simples méthodes de synthèse chimique et présentant de hautes performances. Les pérovskites halogénées organiques-inorganiques se sont taillées une place de choix dans ce domaine depuis quelques années.

Depuis 2009, date de première introduction d'une pérovskite hybride dans une cellule photovoltaïque, le rendement de ces cellules a quadruplé, et vient d'atteindre des rendements record égalant ceux des cellules à base de silicium. Le rendement prédit pour les cellules à base de pérovskites est de l'ordre de 30%, dépassant ainsi celui des cellules silicium. La pérovskite 3D, de formule générale $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Br}$ ou Cl), était la vedette de l'année 2012 grâce à son entrée remarquable dans le domaine du photovoltaïque. En quelques années, ce matériau a connu une ascension rapide et participe à la course aux rendements mondiale.

En comparant les semi-conducteurs classiques avec les semi-conducteurs hybrides, il apparaît que ces derniers sont plus avantageux vu la simplicité des techniques de synthèse moins coûteuse, les mises en œuvre de leur fabrication, l'absence de défauts d'interfaces, la possibilité de les disposer en couche minces à travers des techniques simples comme la technique de spin coating ainsi que la combinaison des propriétés physiques des sous réseaux organique et inorganique dans un matériau unique, ce qui permet d'avoir des systèmes multifonctionnels. Depuis peu, il apparaît que ces pérovskites halogénées sont également très prometteuses comme matériau actif dans des dispositifs émetteurs de lumière tels que diodes électroluminescentes et lasers. Mais certains de ces semi-conducteurs hybrides tel que les pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ présentent aussi des inconvénients à savoir ; la dégradation en température assez élevées (50°C), la dégradation sous une irradiation continue dans l'UV, le vieillissement des couches minces ainsi que la présence de plomb. Des essais sont d'ailleurs en cours pour substituer le plomb par d'autres métaux, par exemple l'étain (Sn).

Cependant, malgré l'avancée rapide des dispositifs à base de perovskite, en particulier les performances des cellules solaires, les propriétés fondamentales du matériau restent relativement peu connues et documentées. Dans cette thèse, nous intéressons à la déposition et l'étude des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Introduction générale

Le chapitre I expose l'état de l'art des cellules solaires et les cellules à base des pérovskites ainsi que les propriétés des matériaux pérovskites.

Le chapitre II présente quelques méthodes de dépôt des couches pérovskites et plus précisément le spin coating ainsi que la démarche expérimentale adoptée dans ce travail ; nous décrivons tout d'abord la synthèse chimique des sels d'ammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ et d'iodure de plomb (PbI_2) puis leur mise en solution et finalement le dépôt à la tournette pour former les couches pérovskites, nous illustrons aussi le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'hétérojonction. Dans un deuxième temps, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation structurales, optiques et morphologiques et les outils d'analyse utilisés pour caractériser l'hétérojonction.

Le Chapitre III illustre les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des deux séries de couches déposées. La discussion des résultats a été menée afin de comprendre l'effet de la nature du solvant et la vitesse de centrifugation sur les couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenues.

Le chapitre IV est consacré en premier lieu à la présentation et la discussion des résultats relatifs au vieillissement des couches MAPI déposées. La deuxième partie est dédiée à l'étude et à la caractérisation de l'hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ réalisée.

Chapitre I : état de l'art des couches Pérovskites

Introduction

Les énergies renouvelables sont des énergies à ressource illimitée, elles regroupent un certain nombre de filières technologiques selon la source d'énergie valorisée et l'énergie utile obtenue. Il existe plusieurs types de sources d'énergies renouvelables parmi eux : l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse et l'énergie solaire dans ses deux formes : photovoltaïque et photo thermique.

Les sources d'énergies renouvelables proviennent directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera. Parmi elles, la conversion photovoltaïque est la plus récente des énergies renouvelables, elle a l'avantage d'être non polluante, souple et fiable [1]. Les systèmes photovoltaïques sont utilisés depuis 40 ans. Les applications ont commencé avec le programme spatial pour la transmission radio des satellites. Elles se sont poursuivies ensuite avec les balises en mer et l'équipement de sites isolés dans tous les pays du monde, en utilisant les batteries pour stocker d'énergie électrique pendant les heures sans soleil [2].

1.1. Energie solaire

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante. La quantité d'énergie libérée par le soleil et captée par la planète terre pendant une heure et pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an. Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre reçoit une puissance moyenne de **1367 Watts**, c'est ce que l'on appelle la constante solaire. La partie de l'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur et des constituants de l'atmosphère à traverser. Celle-ci est caractérisée par le nombre de masse d'air (AM) [3]. Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de 1000 W/m^2 et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1). Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, la lumière traverse une plus grande épaisseur d'air, et perd plus d'énergie. Puisque le soleil n'est au zénith que durant peu de temps, la masse d'air est donc plus grande en permanence et l'énergie disponible est donc inférieure à 1000 W/m^2 [2].

1.2 Conversion photovoltaïque

La possibilité de transformer directement l'énergie lumineuse, et en particulier le rayonnement solaire en énergie électrique est apparue en 1954 avec la découverte de l'effet photovoltaïque. Cet effet utilise les propriétés quantiques de la lumière permettant la transformation de l'énergie incidente en courant électrique dont la cellule solaire ou photopile, est l'élément de base de cette conversion photovoltaïque [4].

❖ L'effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un processus de transformation de l'énergie émise par le soleil, sous forme de photons, en énergie électrique à l'aide de composant semi-conducteur appelé cellule solaire [5]. L'effet photovoltaïque ne peut se produire que s'il existe une barrière de potentiel dans le semi-conducteur avant qu'il ne soit éclairé. Une telle barrière existe, par exemple, à l'interface entre deux volumes dopés différemment c'est à dire où l'on a introduit deux types différents d'impuretés à concentration différente, par exemple de type P-N. Si ce matériau est éclairé, les charges électriques, rendus mobiles par la lumière (l'effet photoélectrique), seront séparées par la barrière avec d'un côté les charges positives et de l'autre côté les charges négatives [6].

❖ Le photovoltaïque : historique de la technologie :

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par un français, Antoine Becquerel en 1839, mais il faudra attendre plus d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique. L'énergie photovoltaïque s'est développée à partir de 1954 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier essai a été lancé dans l'espace en 1958 [7]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie. Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.

Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été entrepris pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres [7]. Pour le moment, plus de 90% des cellules sont à base de silicium cristallin, qui est la voie la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique. A l'avenir d'autres matériaux, au stade préindustriel ou encore au

niveau de la recherche et même au niveau de la validation des concepts, viendront contribuer à la stimulation de ce marché très prometteur.

En vingt-cinq ans, le prix du watt photovoltaïque a considérablement baissé de plus de 100 Euros en 1975, il est aujourd'hui tombé aux environs de 2 Euros avec une production industrielle mondiale en plein essor (plus de 30% de croissance en moyenne du marché par an depuis 5 ans).

La production de module a été de l'ordre de 550MWc en 2002 [8]. (vingt fois plus qu'il y a 15ans) et en 2010 une multiplication par 20 de la production a été effectuée.

❖ Le photovoltaïque : principe de fonctionnement :

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction. La cellule solaire est une jonction P-N dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire, suivi de sa conversion directe en électricité.

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, comme le montre la **Figure I.1** est expliquée selon les étapes suivantes :

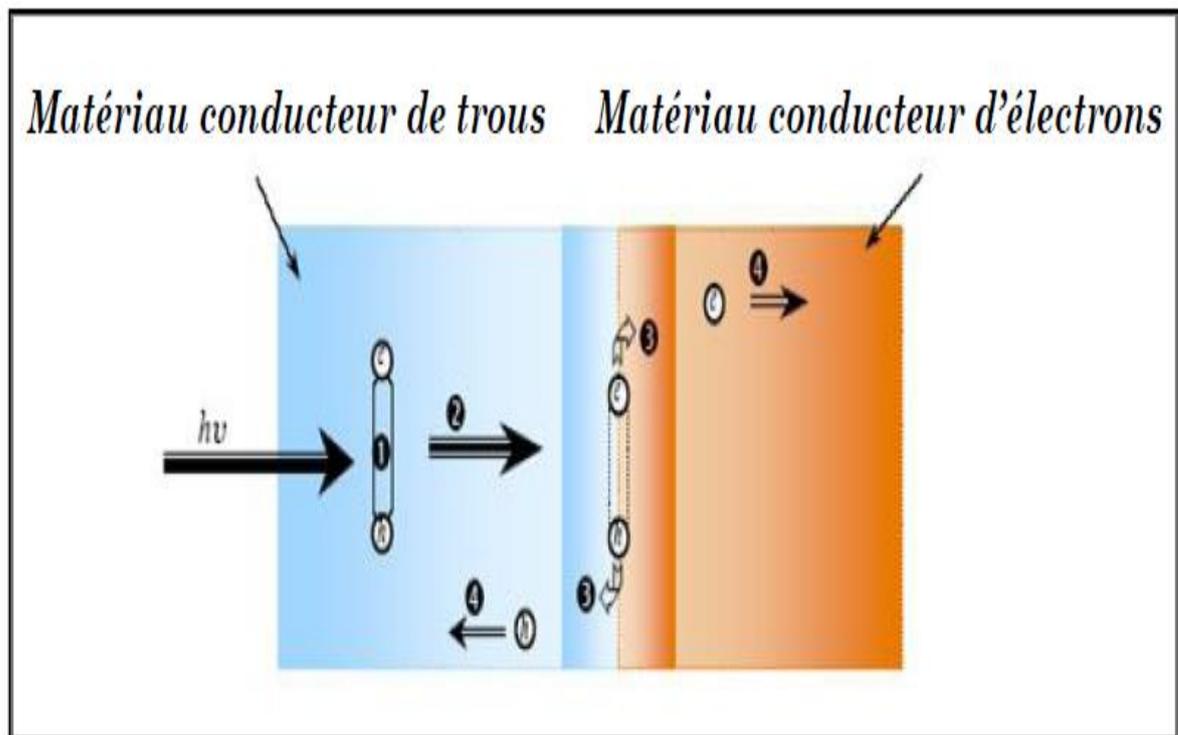


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [9].

- ↪ ❶ Le photon d'énergie supérieure à celle du gap du matériau semi-conducteur est absorbé, ce qui libère un électron négatif, laissant un trou positif derrière lui.
- ↪ ❷ Le déplacement des porteurs de charge vers la zone n pour les électrons et vers la zone p pour les trous crée par la jonction P- N.
- ↪ ❸ La séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique et par conséquent, il apparaît une différence de potentiel entre la zone N et la zone P.
- ↪ ❹ Si on connecte les deux zones de la jonction à une résistance de charge on obtient un courant électrique et le dispositif permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique

1.3 Différentes générations du photovoltaïque :

Le parc photovoltaïque mondial représente actuellement 27,76 GW produisant une énergie de 100,4 TWh par an selon l'agence internationale de l'énergie (AIE) [10]. Bien que l'apport du photovoltaïque dans l'énergie mondiale reste relativement faible vu les problèmes rencontrés lors de la conversion énergétique tels que : le faible rendement de conversion, les coûts élevés de production et de stockage d'énergie. C'est pourquoi de nombreuses études et recherches se font pour améliorer la qualité des cellules et essayer de résoudre ce genre de désagrément. C'est dans ce contexte que nous exposons brièvement l'évolution des technologies actuelles disponibles dans le domaine du photovoltaïque pour mieux appréhender l'importance des recherches sur les nouveaux matériaux semi-conducteurs applicables dans ce domaine.

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semi conducteurs dans une cellule Photovoltaïque. Le choix du matériau repose sur divers facteurs dont sa capacité d'absorber les photons provenant des rayons solaires. En effets le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde: rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, partie qui dépend de la valeur du gap E_g du semi conducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semi conducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction, et les trous. Ces paires d'électron-trou d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. Le paramètre prédominant dans le choix d'un semi conducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite E_g qui s'adapte le mieux à

l'absorption du spectre solaire. L'évolution dans le domaine de la photovoltaïque a donné lieu à quatre générations de cellules photovoltaïques en fonction de leurs technologies :

I.3.1 Première génération :

Cette génération, largement commercialisée, est la plus répandue dans le marché des panneaux photovoltaïques. Elle est basée sur l'utilisation de plaquettes en silicium cristallin sciées à partir de lingots de silicium. On obtient ces lingots après divers processus de purification permettant au matériau de contenir 99.99999% de Silicium [11].

❖ *Les cellules monocristallines :*

Un taux de rendement excellent (12-16%) (23% en Laboratoire); Une méthode de fabrication laborieuse et difficile, donc très onéreuse; technologie qui demande beaucoup d'énergie pour obtenir un cristal pur [12].

❖ *Les cellules poly-cristallines :*

coût de production moins élevé ; Procédé nécessitant moins d'énergie ; Rendement 11-13% (18% en Laboratoire) [13].

❖ *Les cellules ruban :*

Cette technologie RST (Rapid Storage Technology) combine les étapes de cristallisation et de mise en forme du silicium, et présente l'avantage de minimiser la perte de matière. Les essais et résultats obtenus de caractérisation sur cellules à partir des plaquettes sont aujourd'hui en termes de rendement de conversion d'ores et déjà autour de 15% [14].

I.3.2 Deuxième génération :

❖ *Cellules CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin :*

Après les deux chocs pétrolier de 1973 et 1979 le recours en énergie renouvelable pour les applications terrestre se sont soudainement fait sentir. Le cout du watt crête issus de la technologie photovoltaïque de première génération était et reste encore plus cher que celui des énergies fossiles (3.5\$/Wc) [15]. C'est pour cette raison qu'un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire la réduction du coût de fabrication (réduction des dimensions de la cellule). C'est la filière technologique des couches minces dites de « **deuxième génération** » qui est apparue comme alternative. Cette génération de cellules solaires qui repose sur la

déposition d'un empilement de matériaux semi-conducteurs en couches minces (thin films) commence à prendre de plus en plus de place sur le marché des panneaux photovoltaïques, vu sa consommation moins énergivore que celle de la première génération. Cependant, les cellules à base de Silicium gardent un rendement plus important [15].

Ces divers matériaux sont déposés par des procédés tels que PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), CBD (Chemical Bath Deposition, Sol Gel, Spary, Spin Coating... etc) sur un substrat léger et peu couteux. L'épaisseur de la couche varie de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres [16]. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération. Parmi les couches minces qui sont exploitées industriellement dans la fabrication des cellules solaires, on distingue :

CdTe : Telluride de Cadmium (Cadmium Telluride), rendement de 16,7% en laboratoire [17].

CIS : Cuivre Indium Selenium (Copper-Indium-Selenide) et **CIGS** : Cuivre Indium Gallium Selenium (Copper-Indium-Gallium-Diselenide), rendement de 20,3% en laboratoire [18], [17]. Par ailleurs, le rendement des cellules à base de silicium amorphe **a-Si** et microcristallin **μc-Si**, en laboratoire est de 12,2% [19].

I.3.3 Troisième génération :

L'impact environnemental d'une cellule doit être pris en compte lors de sa fabrication. Tenter de régler le problème de l'approvisionnement en électricité propre (du point de vue émission de gaz à effet de serre) en utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option : c'est ce qui limite les cellules CdTe dans leur développement. D'autre part, la disponibilité des matériaux peut être un autre facteur limitant le développement des cellules multicouches, comme exemple des inconvénients majeurs des cellules CIGS proviennent du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées à cause de leurs raretés sur terre. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants et plus chers. L'ensemble de ces contraintes technologique, économique et environnemental a conduit à l'émergence d'une troisième génération de cellules

solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche (d'ici 2020 -2025).

Les cellules photovoltaïques de la troisième génération introduisent de nouvelles notions et technologies encore plus novatrices, parmi elles :

❖ **Cellules photovoltaïques à concentration (CPV) :**

Un système qui utilise des dispositifs optiques de concentration du rayonnement solaire sur la face avant des cellules PV tels que les miroirs ou lentilles où les cellules en multi jonction semi conductrices à large gap de la fenêtre optique (face avant de la cellule) qui captent du plus petit au plus grand rayonnement solaire [20].



Figure I. 2 : Centrale solaire à Concentration (CPV), puissance 19,9 GW, Seville
(Source. Gema solar)

- **Cellules à colorant (DSSC-Dye-sensitized solar cells) :**

Cellules solaires à colorant utilisent, la photo électrochimie; des cellules solaires, qui sont basées sur des structures semi-conductrices formées entre une anode et une photo- sensibilisée électrolyte. Dans un DSSC typique, les semi-conducteurs nano cristaux servent comme antennes qui récoltent la lumière du soleil (photons) et la molécule de colorant est responsable de la séparation des charges photo courant [21].



Figure I. 3: *Cellule dye sensitized solar cell panel (Source. Dyesol).*

- **Cellules organiques :**

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types : cellules photovoltaïques organiques moléculaires; cellules photovoltaïques organiques en polymères. L'efficacité des modules commercialisés est de 4% à 5 % et ceux en expérimentation de 6 % à 8 % [22].

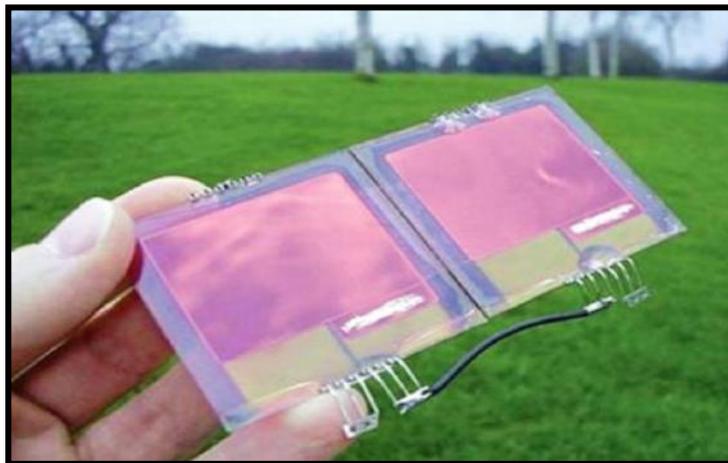


Figure I. 4 : *Cellule photovoltaïque organique (Source. Cambridge).*

Au cours des dernières années, le monde de la recherche a connu l'émergence d'une nouvelle classe de semi-conducteurs : les pérovskites hybrides organique-inorganique à base d'halogénures métalliques ont attiré l'attention depuis quelques années, en raison de leur diversité structurale et des propriétés optiques et électriques intéressantes, notamment leur absorption et leur forte photoluminescence à température ambiante. Pour cela les applications des pérovskites hybrides ont fleuri, surtout dans le domaine photovoltaïque et les dispositifs électroluminescents (Diode

électroluminescente), elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie du futur pour les cellules solaires. L'intérêt de ces matériaux provient de la facilité de leur synthèse, leur faible coût et leur intégration dans les architectures photovoltaïques. Mais certains inconvénients demeurent comme un obstacle vis-à-vis de leur industrialisation : le vieillissement rapide des couches (dégradation des propriétés) et la toxicité du plomb sont les deux problèmes qui intéressent beaucoup les chercheurs.

I.3.4 Cellules photovoltaïques avec absorbeur pérovskite :

❖ Historique :

Le terme «pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe **Lev Alekseevich Perovski** (1752- 1856) qui a étudié ces composés. C'est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom d'abord a désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [23] La pérovskite sert également de chef de file à un groupe de minéraux iso structuraux : le groupe de la pérovskite. Il s'agit d'espèces minérales qui partagent une même structure cristalline appelée structure pérovskite [24] et récemment une nouvelle espèce organique-inorganique ce que l'on appelle les hybrides

❖ développement des cellules pérovskites :

La possibilité de combiner le phénomène de séparation de charges au niveau d'une interface organique-inorganique avec la grande mobilité électrique du sous réseau inorganique et la photosensibilité de la composante organique, ouvrent des possibilités d'applications dans le domaine photovoltaïque [25]. Les cellules photovoltaïques organiques-inorganiques comprennent une pérovskite hybride comme absorbeur, le plus souvent une pérovskite hybride 3D à base des halogénures de plomb. Vu l'importance de cette thématique, plusieurs équipes de recherches sont impliquées dans l'étude de cellules photovoltaïques à pérovskite hybrides.

Le premier rapport sur les matériaux pérovskites utilisés dans les dispositifs de conversion de l'énergie lumineuse a été établi par le professeur Miyasaka et ses collaborateurs de l'université de Tokyo en 2009. Ils ont mesurés un faible rendement de la puissance de conversion (PCE) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BrI}_3$ **3.8%** et **3.1%** respectivement [26]. Une efficacité record de **9,7%** a été obtenue pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé sur le TiO_2 méso poreux [27] (**Figure I.5**). Suite à ces travaux, les cellules photovoltaïques avec l'absorbeur pérovskite hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, plus

communément appelées cellules pérovskites, ont suscité un engouement sans précédent auprès de la communauté scientifique. Et par conséquent le nombre de publication est arrivé à 560 articles en 2015, ce qui montre l'importance du sujet. D'autre part, le rendement quantique de cellules photovoltaïques à pérovskite hybride. L'évolution de l'architecture des cellules et des procédés de fabrication de l'absorbeur pérovskite et des dispositifs ont contribué à une ascension fulgurante des performances des cellules pérovskites jusqu'à atteindre **20.1 %** en 2014 [28] et **22,1%** en 2016 [29].

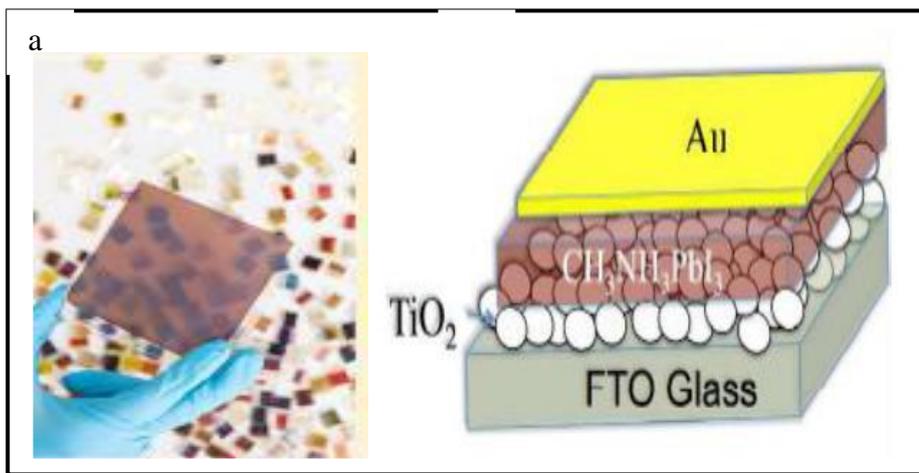


Figure I.5: (a) couche mince en pérovskite [30], (b) cellule solaire de pérovskite [31].

I.4 Les pérovskites halogénées hybrides : une nouvelle classe de semi-conducteurs

❖ C'est quoi hybride ?

C'est une couche active associant des matériaux semi-conducteurs organiques et Inorganiques [32].

❖ Pourquoi la pérovskite hybride organique-inorganique ?

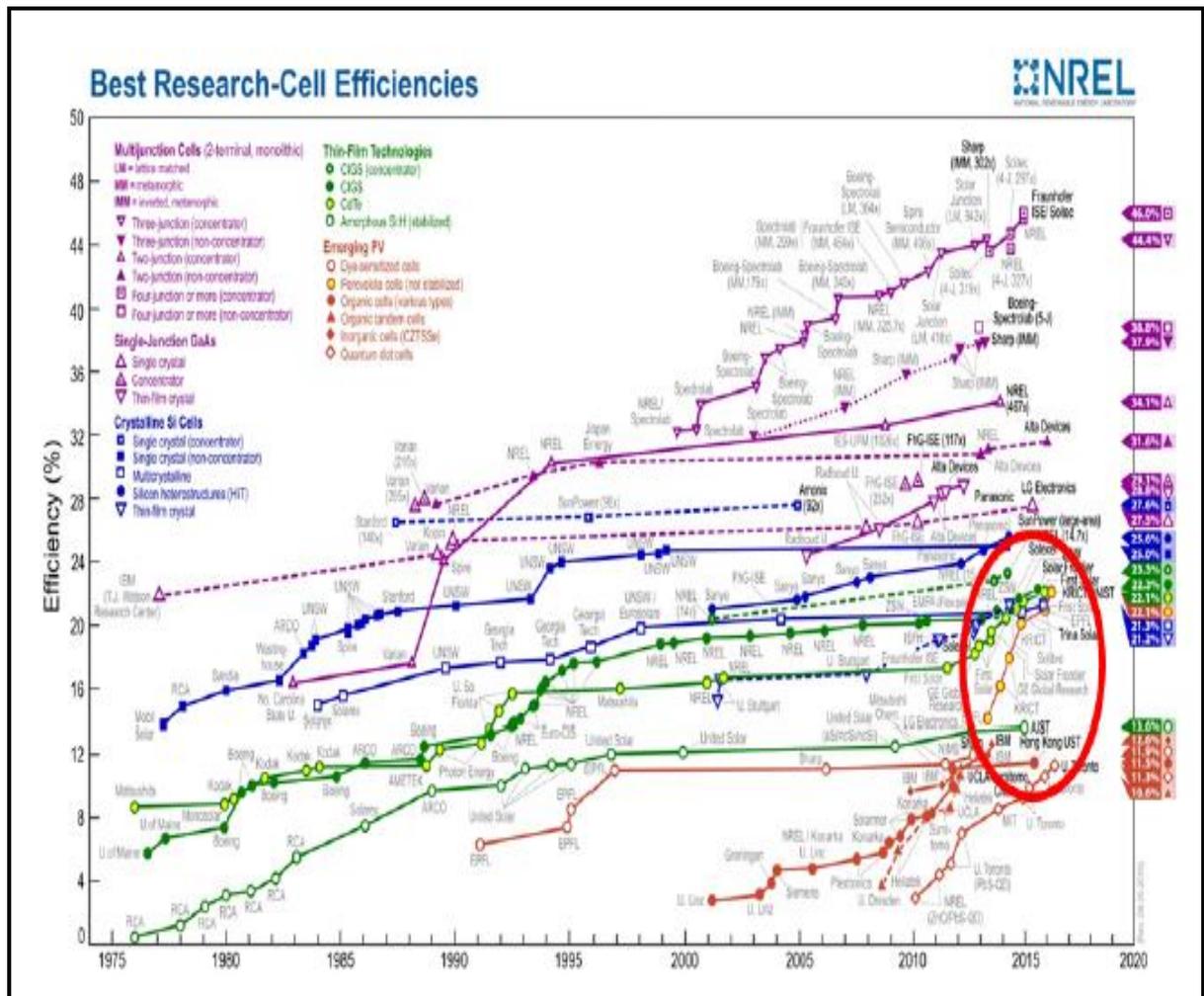
Cette génération des cellules solaires hybrides organique-inorganique a l'avantage d'être facilement fabriquée à basse température, et aussi par des méthodes très simples soient des méthodes chimiques ou physiques ne nécessitant pas un équipement sophistiqué, donc non pas coûteuses. En plus de tout ça, les composés de la famille pérovskite sont très abondants dans la nature [33].

En général, les composants inorganiques offrent de bonnes propriétés magnétiques et

Optoélectroniques, une dureté mécanique et une résistance à la chaleur. Les molécules organiques peuvent améliorer les propriétés optoélectroniques des matériaux inorganiques de manière simple et à faible coût en procédant à un mélange, par centrifugation [34], qui permet d'obtenir une solution Pérovskite. Parmi ces composées apparaît la famille des pérovskites hybrides organiques inorganiques qui comprend principalement deux sous-familles : les pérovskites **2D** et les pérovskites **3D**.

Les cristaux de pérovskites hybrides 2D ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis les années 90 grâce à leurs propriétés d'émission très intéressantes et sont devenus des candidats prometteurs pour la réalisation de différents dispositifs optoélectroniques de type OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)[35] et OFETs (Organic Field Effect Transistors) [36].

Depuis 2012, les pérovskites hybrides 3D, et particulièrement le composé de formule chimique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (note MAPI dans la suite du manuscrit), se sont imposées comme de très prometteurs absorbeurs pour les cellules solaires, démontrant en peu de temps des performances remarquables [37,38,39]. Ainsi, les cellules à base de pérovskites halogénées hybrides ont été introduites sur la charte des rendements des cellules solaires (**Figure I.6**) de l'Institut NREL (National Renewable Energy Laboratory) [40] comme une nouvelle filière du photovoltaïque : elles sont représentées par quelques points qui suivent une croissance très rapide comparée à celles des autres technologies existantes, le dernier point indiquant le meilleur rendement de 22.1 %, récemment cité par [29]. Cette progression impressionnante sur une courte durée est un phénomène sans précédent, qui est en train de révolutionner la recherche sur les cellules solaires.



Source : National Renewable Energy Laboratory NREL

Figure I.6: Charte des rendements de différentes filières de cellules solaires. Source [40].

I.4.1 Composition des pérovskites hybrides :

La structure cristalline des pérovskites hybrides correspond à la formule générale ABX_3 [41], [42]. ou X est un halogène sous forme d'anion Cl^- , Br^- ou I^- , B est un ion métallique divalent compatible avec l'anion octaédrique comme Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+} et A est un cation organique de petite taille comme $CH_3NH_3^+$ et $CH_2(NH_2)_2^+$. La maille cubique élémentaire est représentée sur la Figure I.7 : des liaisons ioniques se créent entre les atomes B et les ions X formant ainsi des octaèdres BX_6 . Ces octaèdres se touchent par leurs sommets pour former un réseau 3D du matériau. Le cation A se place sur les sites interstitiels entre les octaèdres. La fonction ammonium lui permet de se placer ainsi, les liaisons ioniques entre NH_3^+ et X^- assurant la cohésion du cristal moléculaire.

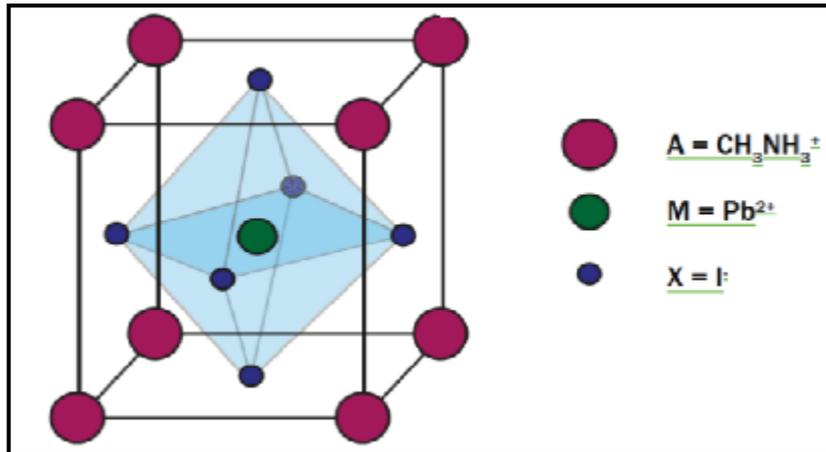


Figure I.7: Structure cristalline de pérovskite organique-inorganique ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [24]

Le choix des différents constituants de la pérovskite, en particulier la taille du cation organique A, a un impact direct sur sa structure.

Le facteur de tolérance τ , ou facteur de Goldschmidt [43], nous permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons atomiques des ions A, B et X. Il est défini par la formule :

$$\tau = \frac{R^A + R^X}{\sqrt{2}(R^B + R^X)} \quad (\text{I.1})$$

R^A , R^X et R^B sont les rayons du cation A, de l'halogénure X et du cation métallique B respectivement. Dans le cas d'un empilement parfait de sphères rigides (une structure pérovskite idéale, de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, possède une symétrie cubique), ce facteur est égal à 1. En pratique, dans le cas des pérovskites à base d'halogénures (I, Br, Cl), on trouve empiriquement des valeurs de τ comprises entre 0.85 et 1.1107 [44]. il est différent de 1 si les ions sont trop gros ou trop petits pour réaliser un empilement parfait en utilisant le modèle de sphères dures. Pour cela la nature du cation A peut entraîner une distorsion des octaèdres selon la valeur de τ . Si $\tau < 1$ (A est trop petit), un phénomène de flambage apparaît et les octaèdres subissent une déformation et/ou un tilt, si $\tau > 1$ la structure devient tétragonale [45].

Considérons le cas de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ou le métal divalent B correspond au plomb Pb et l'halogène X est un atome d'iode I, de rayons respectifs $R^B = 1.19 \text{ \AA}$ et $R^X = 2.2 \text{ \AA}$. En faisant une simple application numérique dans la formule (I.1), nous trouvons que R^A ne doit pas dépasser 2.5 \AA , pour que soit inférieur à 1. Etant donné que les liaisons C-C et C-N ont une longueur typique de 1.4 \AA [46], la

chaîne organique R ne peut pas contenir plus de deux carbones reliés à la fonction amine, c'est le cas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Dans le cas où l'ion organique A est trop gros ($\tau > 1$), il n'y a plus d'une structure 3D, on obtient alors une structure bidimensionnelle (2D) de formule générale ABX_4 avec un changement stœchiométrique des parties organiques et inorganiques, le nombre d'anions X passe de trois à quatre, ce qui est dû au passage d'une structure tridimensionnelle à une structure bidimensionnelle. Cette sous-famille de pérovskites hybrides a la tendance de s'auto-assembler en feuillets inorganiques semi-conducteurs et de chaînes organiques isolantes, en alternance, c'est le cas de la sous-famille de formule $(\text{R-NH}_3)_2\text{PbX}_4$ ou $(\text{NH}_3\text{-R-NH}_3)_2\text{PbX}_4$, on peut trouver les octaèdres en alternance avec deux couches organiques monoamines (R-NH_3) ou bien avec une seule couche organique diamminés ($\text{NH}_3\text{-R-NH}_3$) [47].

Il existe d'autres facteurs qui peuvent entraîner des déformations de la structure, et être à l'origine de transitions de phase, comme la température et la pression.

1.5 Pérovskites hybrides 3D :

L'état de l'art des connaissances sur les structures cristallines, électroniques et optiques de la pérovskite hybride 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, évolue très vite en ce moment à cause de l'engouement des chercheurs pour ce matériau, mais de nombreuses propriétés demeurent encore un sujet d'investigation et de recherche.

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux structures cristalline et électronique et aux propriétés de transport des pérovskites 3D.

1.5.1 Structure cristalline :

Les structures cristallographiques de différentes pérovskites hybrides sont parmi les aspects fondamentaux les plus étudiés jusqu'à présent, d'autant plus qu'elles sont sujettes à des changements radicaux en fonction de la température. Dans la littérature, les premières études de la structure cristalline ont commencé intensivement dès 2013. Les mesures de diffraction X d'une poudre de MAPI montrent une bonne cristallinité, démontrée par la présence de nombreux pics de diffraction (**Figure I.7**). A partir de ce spectre, les auteurs ont identifié une structure tétragonale ($I4/mcm$) à température ambiante [48].

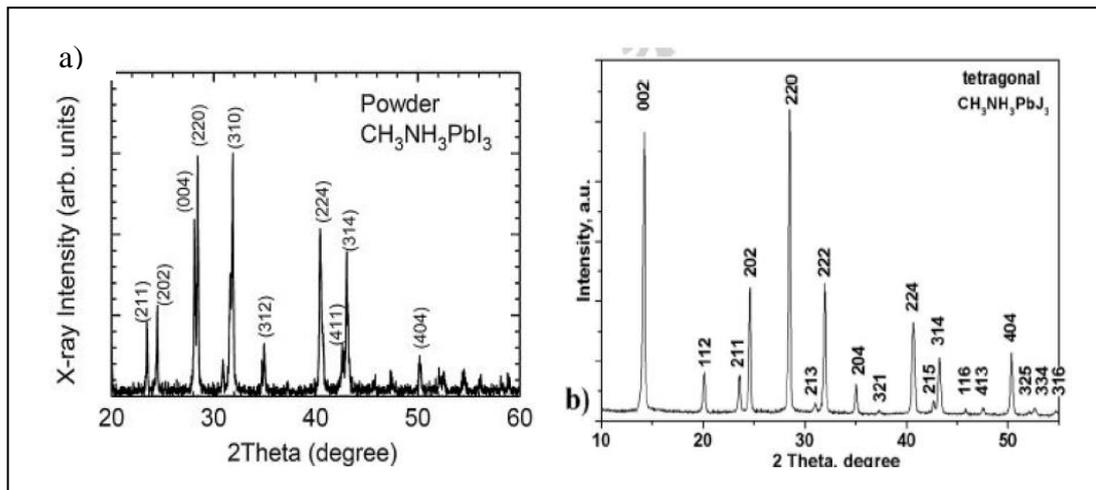


Figure I.8 : (a) Spectre de diffraction X d'une poudre de MAPI [48], (b) Spectre DRX de la couche mince de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée par spin-coating.

La structure cristallographique des pérovskites 3D dépend de la nature des ions halogénures : à température ambiante un cristal de MAPI présente une structure tétragonale tandis que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPBr) et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (MAPCl) présentent une structure cubique [49]. Elle dépend aussi de la température : les premières mesures de diffraction X en fonction de la température sur un cristal de MAPI montrent des transitions de phase de réseau cubique à haute température ($\text{Pm}3\text{m}$) au réseau tétragonale ($\text{I}4/\text{mcm}$) à température ambiante puis au réseau orthorhombique (Pnm) à plus basse température [50-52]. Un résumé des transitions de phase connues de pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ a été fait par C. Stoumpos [53] et A. Poglitsch [54] : les températures critiques de ces transitions varient suivant la nature de l'ion halogène. L'étude des transitions de phase de ces matériaux est importante pour les applications photovoltaïques. En effet, le changement de phase au sein d'un dispositif soumis à des contraintes externes peut engendrer une dégradation de ce dernier. En particulier, la transition de phase tétragonale-cubique de MAPI, qui peut avoir lieu dans les conditions d'utilisation, est étudiée actuellement [55]. Les transitions de phases pour la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sont décrites dans le **Tableau I.1**.

Phase	Température [K]	Structure	Groupe d'espace
γ	< 162,2	orthorhombique	P2221 ₁
δ	162 - 327,4	tétragonale	I4/mcm
α	> 327,4	cubique	Pm3m

Tableau 1.1. Transitions de phases de CH₃NH₃PbI₃ [56].

Les études exploitant les variations du comportement de MAPI en fonction de la température ont abouti à une classification des structures cristallines de cette pérovskite en fonction de la zone de température, comme le montre la Figure I.8

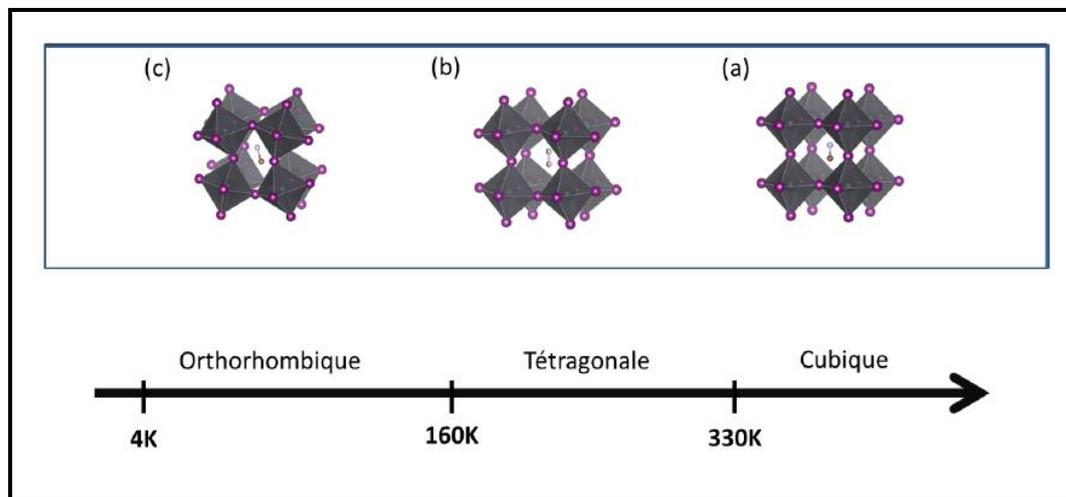


Figure I.9: Modèle de structure des phases (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique de MAPI.

A haute température, typiquement au-dessus de 330 K, cette pérovskite adopte une structure cubique, de groupe de symétrie Pm3m. C. Stoumpos et al. ont par ailleurs observé un faible déplacement ferroélectrique du cation Pb²⁺ [57] en 2013 qui induirait la formation d'une cellule unitaire tétragonale de groupe d'espace P4mm. Quand on baisse la température, une première transition de la phase cubique vers la phase tétragonale, de groupe d'espace I4cm, se produit à température ambiante et résulte en une cellule unitaire tétragonale de volume double par rapport à celle de la phase cubique. Cette transition est accompagnée par une rotation collective des octaèdres PbI₆²⁻ autour de l'axe c [56-58].

En diminuant la température davantage, une seconde transition vers la phase orthorhombique est observée vers 160 K pour MAPI [52,56]. Cette transition implique à nouveau une distorsion des octaèdres PbI₆²⁻, hors du plan ab, et la maille

élémentaire correspondante possède également un volume double par rapport à celui de la phase tétragonale [52].

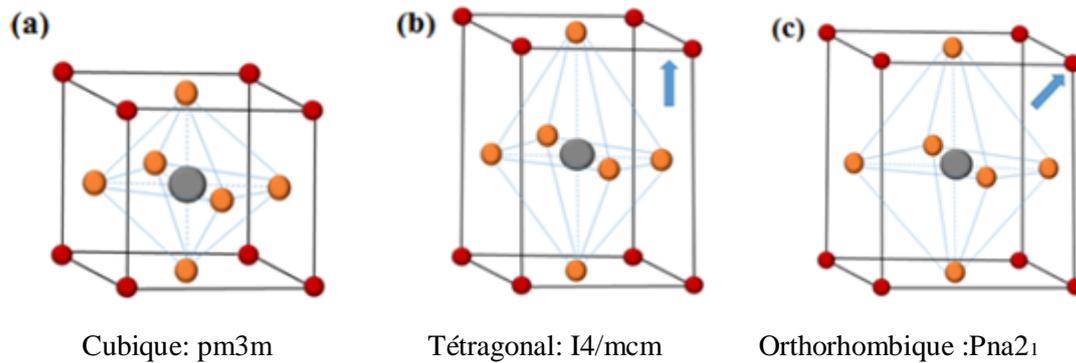


Figure I.10 : Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique, (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange [59]

En réalité, l'analyse des symétries des deux phases tétragonale et orthorhombique révèle qu'une transition continue de la phase tétragonale à la phase orthorhombique, au-dessous de 160 K, est très improbable. Par conséquent, le passage par une phase intermédiaire semble être nécessaire [52], mais cette phase n'est pas encore identifiée. Les phases cristallographiques de MAPbBr ont été également étudiées. Cette pérovskite se présente en phase cubique ($Pm-3m$) pour des températures $T \geq 236.9$ K, tétragonale ($I4/mcm$) pour $155.1 \leq T \leq 236.9$ K et orthorhombique pour $T \leq 144.5$ K [52, 56, 60]. Le comportement dynamique du cation organique $CH_3NH_3^+$ a suscité de nombreuses études du fait de son importance dans les transitions de phase et de son impact sur les propriétés diélectriques. Le centre de la structure cubique parfaite de la pérovskite est généralement occupé par un seul atome mais dans le cas de $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = I, Br$ ou Cl), le cation MA^+ est un groupement organique possédant un moment dipolaire. Les premières mesures de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton ont montré que ce cation connaît des mouvements de réorientation de l'axe C-N et des mouvements de rotation autour de l'axe C-N dans les phases cubiques et tétragonale [61]. A basse température, dans la phase orthorhombique, seuls les mouvements de rotation autour de l'axe C-N persistent. Les phases cubiques et tétragonale présentent donc un désordre orientationnel dynamique. La transition de phase tétragonale-orthorhombique est de type ordre-désordre. Une première étude basée sur la calorimétrie et la spectroscopie vibrationnelle IR [62] a proposé trois mécanismes possibles pour cette transition, toutes impliquant un état

complètement ordonne du cation dans la phase orthorhombique. Cependant, les études plus récentes sont contradictoires sur le degré exact d'ordre du cation organique dans la phase orthorhombique [63].

Les propriétés physiques et chimiques (mobilité, propriétés de luminescence..) du matériau peuvent dépendre de sa phase cristalline [57]. Ainsi, un passage d'une phase cristalline à une autre au sein d'un dispositif soumis à des contraintes externes pourrait affecter le bon fonctionnement de ce dernier. En particulier, la transition de phase cubique-tétraгонаle de MAPI se trouve dans la zone de fonctionnement thermique des dispositifs. Une analyse de ses éventuels impacts sur leur rendement et leur stabilité a été donc nécessaire. Les études semblent montrer que cette transition cubique-tétraгонаle est lente [64,65], réversible [64] et n'a pratiquement pas d'effets sur les propriétés du matériau et le fonctionnement des dispositifs, notamment les cellules solaires [65,66].

I.5 .2 Propriétés optiques :

Les matériaux pérovskites halogènes absorbent largement dans le domaine du visible avec un début d'absorption abrupt comparable aux absorbeurs GaAs et CdTe. Typiquement, la sous-famille des pérovskites **3D** ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) possède des propriétés optiques intéressantes, ils sont des excellents semi-conducteurs absorbants dans la région du spectre solaire visible dans le cadre des applications photovoltaïques, car son spectre d'absorption à température ambiante s'étend de l'ultra-violet au proche infrarouge.

L'adsorption d'un photon dans un semi-conducteur est réalisée par le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec une création d'une paire électron-trou (**Figure I.11**). Ce passage d'électrons n'est donc possible que si l'énergie du photon incident E_{ph} est supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g .

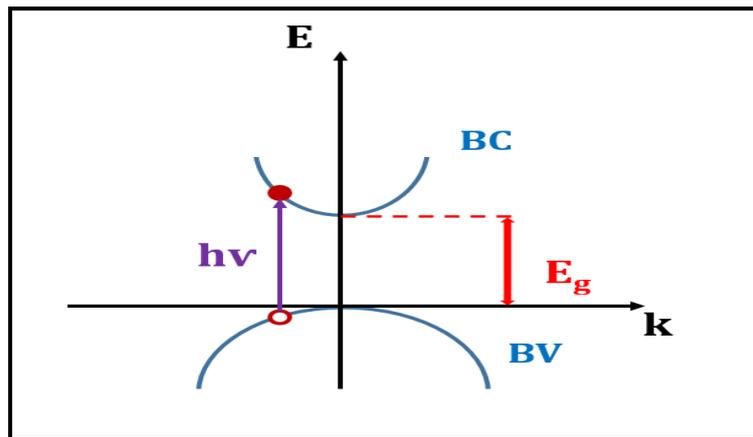


Figure I.11: Représentation schématisée de l'adsorption d'un photon dans un semi-conducteur.

la pérovskite a une largeur de bande interdite directe de 1.5 eV (correspondant à un début d'absorption à partir de 800 nm)[52], sa valeur varie entre 1,37 et 2,3 eV selon le type de la pérovskite. Le E_g pour $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (1,62 eV [67]) est plus large que celui du MAPbI_3 (1,55 eV [52] ou 1,59 eV [68]), un coefficient d'absorption très élevé qui peut dépasser la valeur 10^5 cm^{-1} à 550 nm [68] est plus élevé que celui des semi-conducteurs conventionnels utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques tel que le silicium cristallin (c-Si), le silicium amorphe (a-Si), CdTe, GaAs et CuInGaSe_2 (CIGS) [69] la Figure I.12 montre Coefficient d'absorption effectif (mesuré à température ambiante) d'un film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ comparé avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque tel que le (c-Si), le silicium amorphe (a-Si), et couches mince de CdTe, GaAs et CuInGaSe_2 (CIGS) [70].

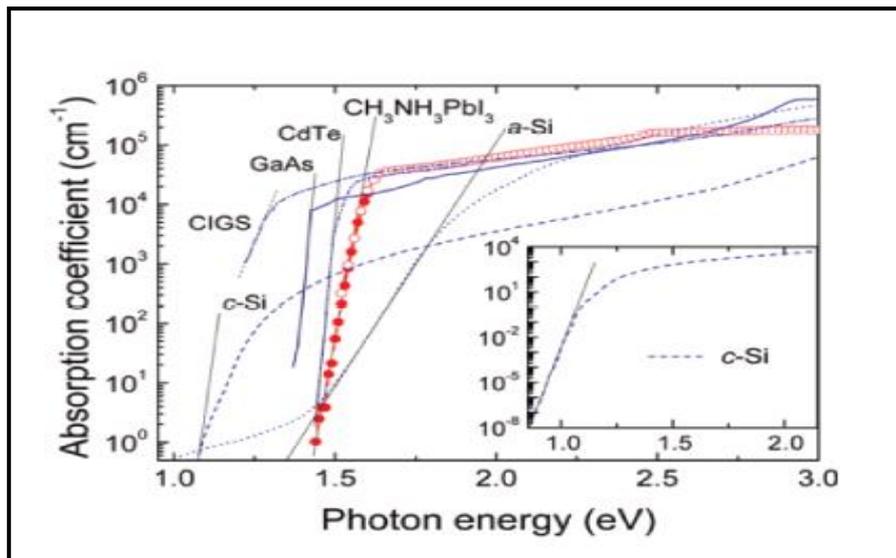


Figure I.12. : Coefficient d'absorption effectif de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ comparé avec d'autres matériaux pour le photovoltaïque [70].

I.5.3 Propriétés électroniques :

En plus de ces excellentes propriétés d'absorption, le matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ possède un caractère ambipolaire puisqu'il est capable de conduire aussi bien les électrons que les trous, les excitons (paires électron-trou). L'exciton est défini comme une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne attractive, celle-ci provoque un gain d'énergie, qui va introduire des transitions optiques intenses caractérisées par des pics d'adsorption fins. En outre, l'exciton est caractérisé par son rayon représenté par la distance moyenne entre l'électron et le trou en interaction coulombienne, et son énergie de liaison, qui représente le gain d'énergie par rapport à l'énergie des particules libres, ou encore l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier l'exciton. Schématiquement, On distingue deux types, l'exciton de **Wannier-Mott**, ou excitons délocalisés, de grand rayon (nm ou dizaine de nm, grand par rapport à la maille du réseau) et de faible énergie de liaison (quelques meV)[71]. De plus, le piégeage des porteurs de charge s'effectuent lentement, dans un temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Ceci est notamment attribué à la nature du matériau qui est un semi-conducteur direct, pour lequel la recombinaison Auger est faible par rapport aux transitions radiatives [72]. Par conséquent, les porteurs de charge dans la pérovskite sont caractérisés par de longues distances de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne qui peut être effectuée par un porteur avant qu'il se recombine. Plus la longueur de diffusion est élevée, plus le nombre d'électrons et de trous qui atteindront

les électrodes situées de part et d'autre de l'absorbeur pour créer un courant électrique dans la cellule photovoltaïque est grand. Les excitons de **Frenkel**, ou excitons localisés, de petit rayon (quelques Angströms) et de grande énergie de liaison (eV), trouvés dans les matériaux organiques. Ces deux sortes d'excitons sont schématisés sur la **Figure I.13**.

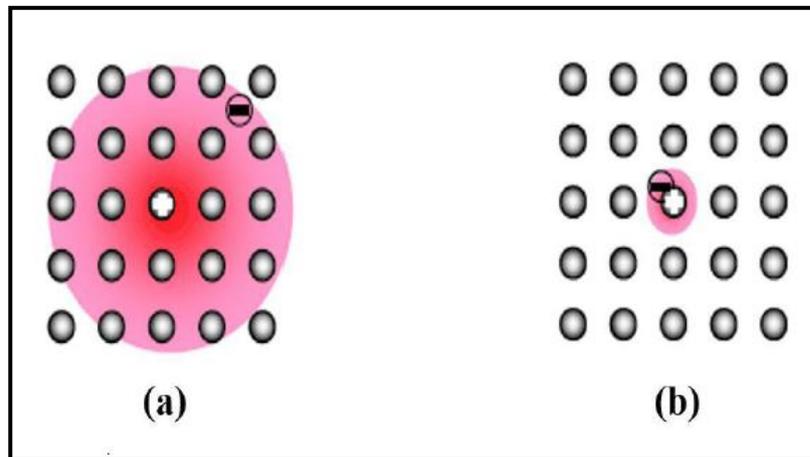


Figure I.13 : Exciton de type (a) Mott-Wannier et (b) Frenkel [50].

I.5.4 photoluminescence :

Le principe de la photoluminescence (PL) est le suivant : un photon d'une source laser induit, par absorption optique, la transition d'un électron de son état fondamental, qui est un état de valence, vers un état de conduction inoccupé, en laissant à sa place un trou. Le trou et l'électron interagissent avec les vibrations du réseau atomique et émettent (ou absorbent) des phonons. Ensuite, l'électron et le trou de valence se recombinent radiativement en émettant un photon dont l'énergie diffère de celle du photon exciteur. La PL consiste donc en une émission de lumière consécutive suite à une excitation des états d'énergie par absorption de lumière.

Les mécanismes qui contrôlent le signal de la PL peuvent être classés en trois étapes (**Figure I.14**)

- La création de porteurs excédentaires dans le semi-conducteur par absorption de la lumière excitatrice (génération de paires électron-trou et leur répartition dans le semi-conducteur).
- La recombinaison radiative des électrons et des trous en excès.
- L'émission du signal de la PL par la surface, limitée par la réabsorption des photons et la réflexion interne.

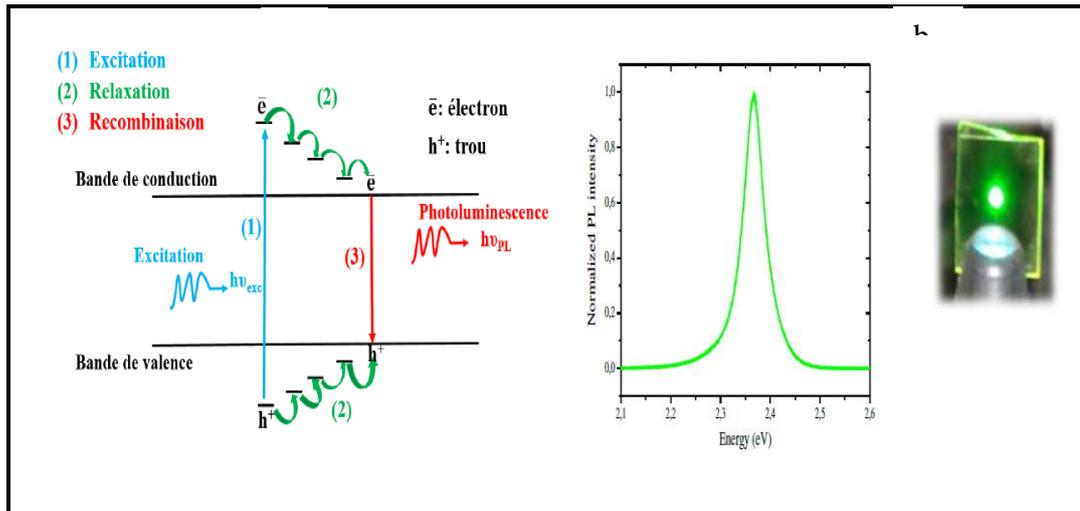


Figure I.14: a) Formation et recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur

[50]

b) Photoluminescence d'un film mince de PEPI (la longueur d'onde d'excitation est de 405 nm, à partir d'une diode laser) [73].

I.6 Applications potentielles des matériaux hybrides organiques-inorganiques :

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques forment une classe cristalline très importante qui a gagné un grand intérêt durant ces dernières décennies. La composante inorganique exhibe un grand potentiel pour sa grande mobilité électrique, sa meilleure stabilité thermique et ses transitions magnétiques et diélectriques et la partie organique peut assurer une fluorescence efficace, une simplicité de traitement et la possibilité de contribuer aux propriétés de transport électrique. A cause des propriétés optiques et électriques intéressantes et le potentiel pour les techniques de synthèse simples et non couteuse, ces matériaux présentent actuellement un grand intérêt dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes émettrices de la lumière, les cellules photovoltaïques et les microcavités.

I.6.1 Transistors à effet de champ "FET" :

Parmi les propriétés associées aux couches pérovskites hybrides, on cite la semi conduction des feuillets iodostannates [74,75]. En 1999, D. B. Mitzi [76] a rapporté un transistor à effet de champ "FET" réalisé par une couche mince de la pérovskite hybride 2D $(C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_3)_2[SnI_4]$, un matériau qui combine à la fois les propriétés électroniques des matériaux hybrides de dimensionnalité supérieure

(la pérovskite hybride à 3D $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{SnI}_3]$) [74] et la possibilité de se mettre en forme en solution à température ambiante, comme le cas des matériaux purement organiques.[77]. Utilisé comme couche semi-conductrice sur un dispositif "TF-FET" (Figure I.15).

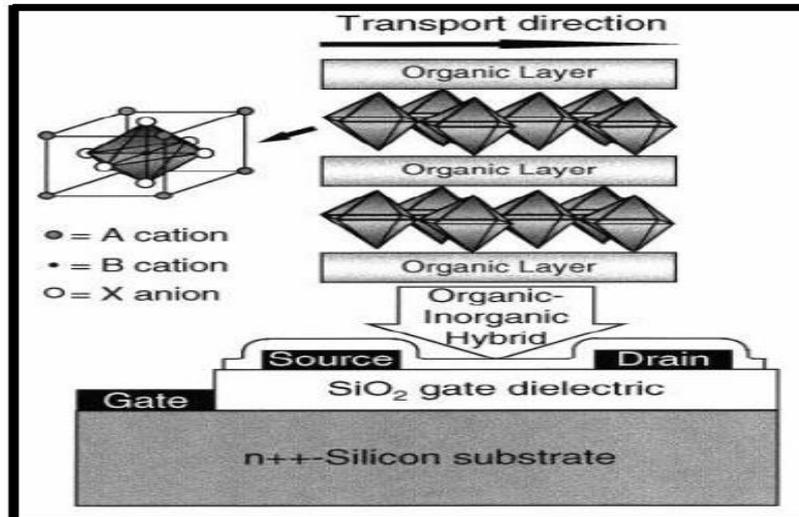


Figure I-15. Schéma d'un transistor à effet de champ basé sur la pérovskite hybride $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3)_2[\text{SnI}_4]$ utilisé comme canal semi-conducteur [75]

I.6.2 Diode électroluminescente "OILED" :

Les propriétés optoélectroniques fascinantes qui existent dans les pérovskites hybrides leurs donnent un grand intérêt dans la fabrication de diodes émettrices de lumière "LED". Les transitions excitoniques, associées aux charpentes inorganiques de perovskites, donnent lieu à une luminescence très intense et qui peut être contrôlée par la substitution des différents atomes de métal ou d'halogène dans la structure. Ces caractéristiques optiques rendent ces matériaux des bons candidats pour la fabrication des dispositifs électroluminescents. La première tentative de produire l'électroluminescence dans ces matériaux a nécessité l'attachement de contacts de colorants d'argents aux monocristaux de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{Pb}_2\text{I}_7]$ [78]. Plus récemment, des dispositifs électroluminescents ont été fabriqués avec des structures analogues à celles de diodes organiques émettrices de la lumière traditionnelles "OLED" mais avec l'utilisation des matériaux hybrides organiques-inorganiques de formule générale $(\text{R-NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ comme émetteurs de lumière [79,80]. La société IBM semble aussi attacher une grande importance à l'approche matériaux hybrides. Elle a uni sa compétence autour d'un projet électronique organique-inorganique en

contrôlant à l'échelle nanométrique des matériaux clés permettant d'améliorer les propriétés et les performances de ces dispositifs et d'avoir une bonne électroluminescence à température ambiante. Etant donné la grande mobilité des porteurs et la structure électronique contrôlable exhibée par les pérovskites hybrides, ces derniers, même avec des cations organiques inactifs optiquement, peuvent être employés comme charpentes pour le transport des porteurs dans des dispositifs de diodes électroluminescentes. Par exemple, il a été prouvé que les pérovskites $(C_6H_5(CH_3)CHNH_3)_2[PbX_4]$ ($X = Cl / Br$) sont des couches transporteurs de trous (semi-conducteurs de type p) dans une diode organique-inorganique émettrice de la lumière "OILED" avec des couches organiques de poly(N-vinylcarbazole) "PVK" [81].

En 2011, Koutselas et al[82].ont fabriqué une diode électroluminescente, fonctionnant à température ambiante, à base de la pérovskite hybride 2D $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbX_4]$, avec $X = I, Br$ ou Cl ; Comme présenté dans la **Figure I.16**, le spectre d'électroluminescence de $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbCl_4]$ montre un pic intense à 360 nm, celui de $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbBr_4]$ présente deux pics à 415 et 475 nm et pour $((CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_3)_2[PbI_4]$ présente deux pics à 546 et 583 nm.

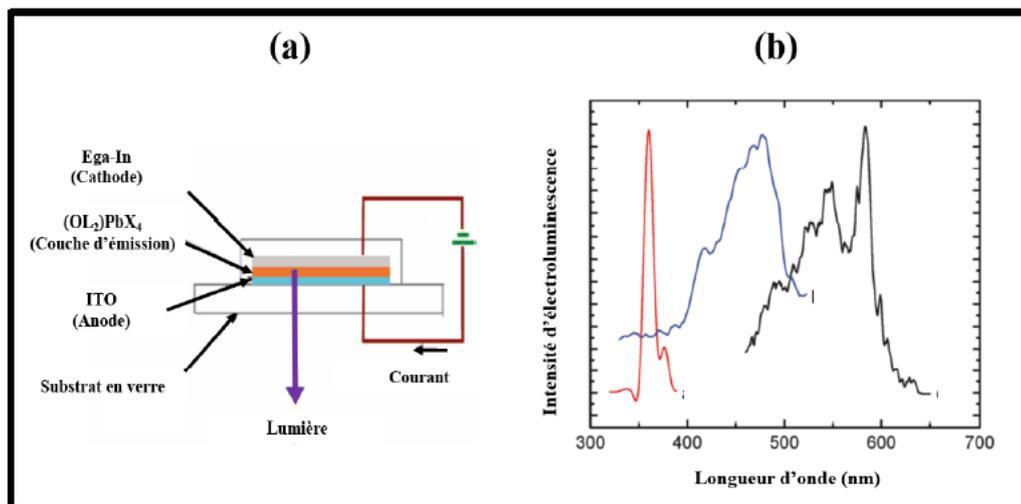


Figure I.16 : (a) Représentation schématique de la structure d'OILED. (b) spectres d'électroluminescence des diodes ITO/ $(OL)_2[PbX_4]$ /Ga-In où $X = Cl$ (en rouge), $X = Br$ (en bleu) et $X = I$ (en noir) [82].

I.6.3 Les microcavités :

La recherche sur les microcavités dans les semi-conducteurs est l'un des sujets les plus développés depuis quelques décennies, tout simplement car ces systèmes confinés permettent le contrôle des deux états électroniques et photoniques et les rendant idéal pour l'étude des polarisons de cavité en régime de couplage fort. Ainsi, ils fournissent des outils puissants pour étudier l'interaction rayonnement-matière [83] et peuvent conduire à la réalisation de laser à faible seuil de polaritons. Sans aucune inversion de population [84]. Le régime de couplage fort a été étudié à la fois pour les semi-conducteurs organiques et inorganiques. Cependant, la plupart des polaritons dans les microcavités inorganiques ne fonctionnent qu'à basse température à cause de la faible énergie de liaison excitonique (5 meV pour GaAs). Cet inconvénient majeur limite expérimentalement leurs applications dans les dispositifs. D'autres semi-conducteurs classiques tels que GaN [85,86] ZnSe, ZnO, ou une molécule organique, [87] dont les excitons survivent à des températures plus élevées, sont également des candidats pour des microcavités fonctionnant à température ambiante. Mais jusqu'à présent, la densité de seuil dans des cavités organiques est encore plus élevée que les mécanismes d'émission laser concurrents dans le dispositif, et les cavités organiques souffrent toujours des problèmes de thermo- et photo- stabilité sous éclairage. Dans les pérovskites hybrides, l'énergie de liaison des excitons peut dépasser 300 meV, [88] par la suite, l'émission excitonique peut être observée, même à température ambiante, ce qui les rend un bon candidat comme centre d'émission en microcavité. Récemment, le régime de couplage fort avec des grandes séparations Rabi (100-200 meV) a été rapporté à température ambiante dans des microcavités contenant des pérovskites hybrides 2D telles que $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$, [89] $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbCl}_4]$ [90] et $(\text{C}_6\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ [91]. Ces matériaux peuvent être utilisés seuls dans les microcavités, comme ils peuvent être combinés avec un autre matériau minéral [92] ou organique [93]. En particulier, dans des cavités hybrides contenant un semi-conducteur inorganique et un matériau organique, il est possible d'améliorer le taux radiative des excitons inorganiques et qu'il est intéressant de créer un laser organique-inorganique à commande électrique [94].

I.6.4 Emission de lumière blanche :

L'éclairage à l'état solide est une solution attrayante pour les inefficacités des Incandescences traditionnelles et les sources d'éclairage fluorescentes [95]. Actuellement, l'éclairage artificiel constitue ~ 20% de la consommation mondiale d'électricité. C'est pourquoi, la transition vers des dispositifs d'éclairage à semi-conducteurs a été projetée pour réduire de moitié cette valeur d'ici 2025 [95]. En effet, pour imiter le rayonnement d'un corps noir d'une ampoule incandescente, des dispositifs typiques d'éclairage à l'état solide sont constitués de diodes émettrices de la lumière (LED) enduits d'un seul phosphore (une LED bleue enduite par un phosphore jaune) [96,97], ou un mélange de phosphores (une LED ultraviolet enduite par des phosphores rouge, vert et bleu [98]). Cependant, ces deux stratégies présentent des inconvénients : d'une part, mélanger des substances phosphorescentes entraîne des pertes de rendement dues à l'auto-absorption, et la dégradation des différents taux de substances phosphorescentes individuelles conduisent à des changements de couleur d'émissions au cours du temps [98]. D'autre part, l'utilisation d'un seul phosphore enduit dans une LED permet d'émettre la lumière blanche avec une mauvaise interprétation de couleur en raison des discontinuités dans l'émission du phosphore [98]. Afin d'éviter ces problèmes, la solution est de trouver une source unique luminescente émettant de la lumière blanche à large bande. Les pérovskites hybrides 2D peuvent amener la solution. Très récemment, l'émission de lumière blanche a été observée dans quelques pérovskites hybrides 2D. Ce phénomène a été observé pour la première fois en 2014 par Dohner et al [99,100], dans les deux familles de pérovskites hybrides 2D, (N-MEDA)[PbX₄] (N-MEDA = N1-méthyléthane-1,2-diammonium) et (EDBE)[PbX₄] (EDBE = 2,2'(éthylènedioxy) bis(éthylammonium)) avec X = Cl ou Br. En particulier, sous une excitation dans l'ultraviolet, ces matériaux émettent une forte luminescence de lumière blanche, qui était très visible même à l'œil nu (**Figures 1.17**). Dohner et al. ont montré que la chromaticité de l'émission de lumière blanche dans leurs matériaux est partiellement ajustable par le choix de l'halogène. Ainsi, ils ont mesuré un rendement quantique de PL (PLQE) de 9%, à température ambiante. Ils ont ainsi montré que ce rendement reste stable durant trois mois d'irradiation continue de l'échantillon [100]. Ces résultats mettent en évidence le grand potentiel de ces matériaux comme sources uniques d'émission de lumière blanche.



Figure I.17 : Emission de lumière blanche par un cristal de (N-MEDA)[PbBr₄], suite à une irradiation dans l'ultraviolet ($\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$)[\[99\]](#).

1.7 Les cellules photovoltaïques :

Les cellules pérovskites sont assimilées à des jonction P-N (hétérojonctions) [\[100\]](#). Elles sont constituées d'un empilement de couches minces nanostructurées : un semi-conducteur de type P, l'absorbeur pérovskite est un semi-conducteur de type N. De part et d'autre des semi-conducteurs de type P et N sont placés des électrodes. La pérovskite absorbe la lumière solaire, ce qui photogénère des excitons à l'intérieur de cette couche mince, les excitons se dissocient : les électrons sont transférés au semi-conducteur de type N et les trous au semi-conducteur de type P ((ou de manière équivalente, les électrons sont transférés du semi-conducteur type P à la pérovskite). En plus de la génération et de l'extraction des porteurs de charge, des réactions indésirables se produisent également tels que la recombinaison des excitons, le transfert retour des porteurs de charge des semi-conducteurs N et P vers la pérovskite (et entre les semi-conducteurs N et P), cela se crée notamment si la couche mince de pérovskites est non homogène) [\[101\]](#).

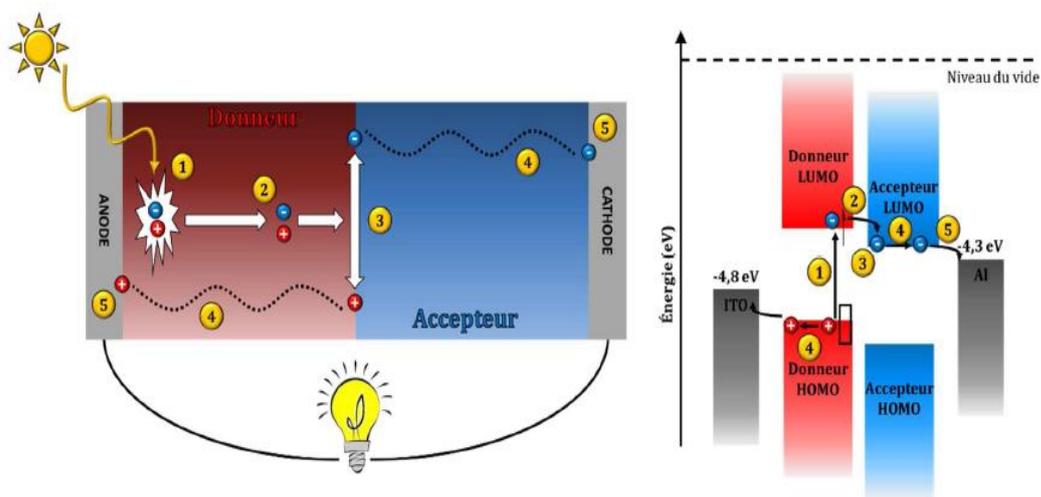


Figure 1.18 : Schéma représentant les processus physique se produisant dans une cellule solaire organique : d'un point de vue du dispositif (à gauche) et les transitions des niveaux énergétique (à droite) [102].

1.4. Caractéristiques d'une cellule solaire :

Les cellules solaires se caractérisent généralement par : la densité de courant I en fonction de la tension appliquée V . Elle indique la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule depuis le court-circuit jusqu'au circuit ouvert [103]

$$(V) = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \quad (\text{I.1})$$

I_{ph} : Densité de courant photogénéré en Ampères.

I_{obs} : Densité de courant d'obscurité en Ampères.

V : Tension aux bornes de cellule en Volts.

I_s : Courant de saturation de la diode en Ampères.

q : Charge élémentaire d'un électron ($q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$).

k : Constante de Boltzmann ($k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température en Kelvin.

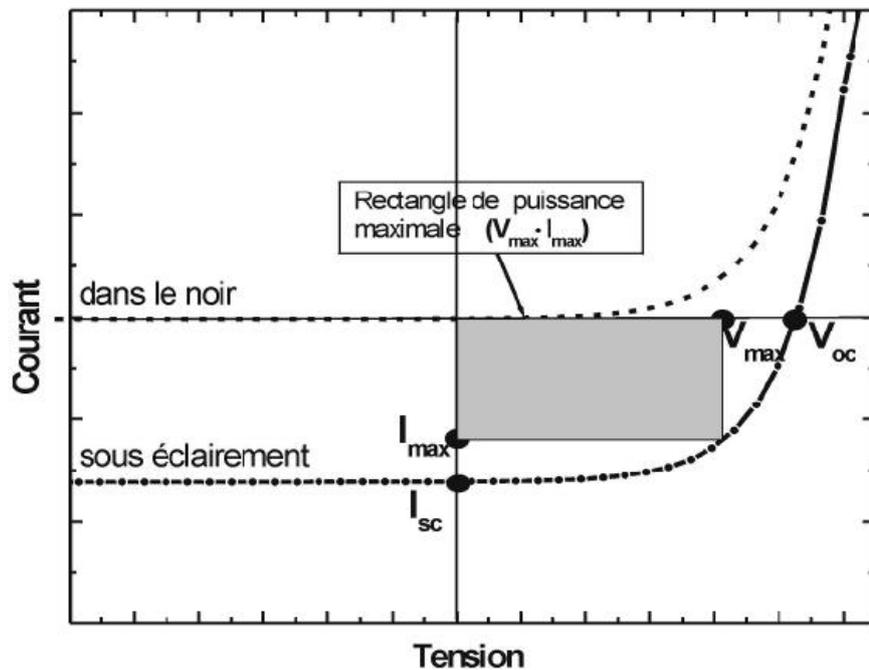


Figure 1.19 : Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairement.

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension. Les grandeurs caractéristiques principales des cellules solaires sont :

- **Tension à circuit ouvert V_{co} :**

C'est la tension mesurée aux bornes de la cellule et pour laquelle le courant débité par la cellule solaire est nul, elle est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{cc}}{I_s} \right) \quad (I.2)$$

- **Courant de court circuit I_{cc} :**

Le courant de court-circuit exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairement et en court-circuitant entre les bornes de la cellule (sans application de tension). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et il dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charges et de la température, il mesuré en court circuit $V=0$,

d'où :

$$I = -I_{ph} = I_{cc} \quad (I.3)$$

- Point du fonctionnement P_m :

La puissance maximale d'une cellule photovoltaïque éclairée est la grandeur essentielle pour évaluer sa performance; elle est donnée par la relation :

$$P_m = V_m \times I_m \quad (I.4)$$

- Facteur de forme FF :

Le Facteur de forme FF est un paramètre qui caractérise le point de fonctionnement maximal d'une cellule. Il décrit la qualité et l'idéalité d'une cellule. Le Facteur de forme est le rapport de la puissance maximale générée par la cellule (notée $P_m = P_{max}$) et la puissance théorique ($P_{the} = V_{co} I_{cc}$). Il est maximal pour un point de fonctionnement P_m $I_m = I_{max}$, $V_m = V_{max}$ de la courbe courant-tension. Le facteur de forme est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_m}{I_{cc} \times V_{co}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{cc} \times V_{co}} \quad (I.5)$$

Ce paramètre compris entre **0** et **1**, on l'exprime en % qualifie la forme plus ou moins rectangulaire de la caractéristique I-V de la cellule solaire. Si celle-ci était carrée le facteur de forme serait égale à 1, la puissance P_m sera égale à (I_{cc}, V_{oc}) . Mais, généralement le facteur de forme prend des valeurs entre **0.6** et **0.85**.

- Rendement η :

Le rendement de la cellule solaire exprimé en pourcentage, désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale P_m délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente P_{in} . Le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{in}} \quad (I.6)$$

P_{in} : Puissance incidente = $P_{solaire}$ = 100 W/cm² ;

La densité de puissance incidente égale à $\frac{P_{in}}{S}$

S : surface de la cellule photovoltaïque

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert. A température et éclairage constants, le rendement d'une cellule solaire dépend de la charge dans le circuit électrique. En circuit ouvert $P_{in} = \infty$

$I_{cc} = 0$, $V = V_{co}$ ou en court-circuit $R_c = 0$, $I = I_{cc}$, $V = 0$, aucune énergie n'est transmise à l'extérieur. Entre ces deux extrêmes, il existe une valeur optimale R_{opt} de la résistance de charge pour laquelle la puissance fournie par la cellule solaire à la résistance de charge est maximale notée $P_m = P_{max}$.

- Réponse spectrale d'une cellule solaire R_s :

La réponse spectrale R_s d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant de court-circuit généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale est donnée par la relation suivante : [104]

$$R_s = \frac{I_{cc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \left(\frac{A}{W} \right) \quad (I.7)$$

La mesure de la caractérisation des cellules pérovskite dépend aussi des conditions de mesure comme la vitesse et le sens de balayage de la tension. Ceci se manifeste sous la forme d'hystérésis sur les courbes $I(V)$ (**figures I.20**). Cependant cette hystérésis n'est pas seulement induite par les effets capacitifs de charge et de décharge. Puisque même à très faible vitesse de balayage, l'hystérésis peut être observée. L'origine de ce phénomène est attribué à la migration des ions dans la couche de pérovskite modifiant ainsi le champ électrique [105], suivant la composition chimique et la morphologie de l'absorbeur pérovskite et l'architecture de la cellule [106].

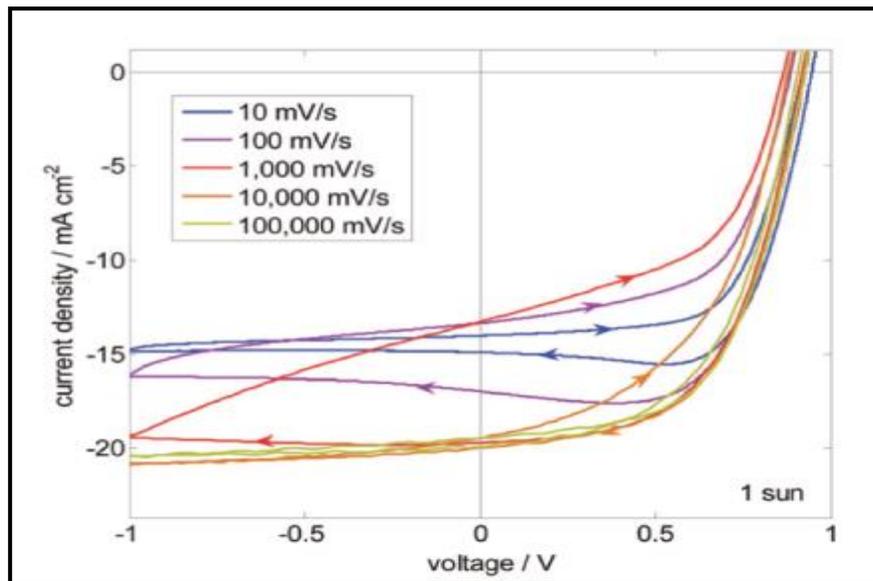


Figure I.21 : Courbe I(V) représentant le phénomène d'hystérésis pour différentes vitesses de balayage en tension [107].

Les résistances de shunt R_{sh} et de série R_s engendrées par les effets parasites conduisent à des pertes de courant dans la cellule, graphiquement elles correspondent à l'inverse de la pente de la courbes I(V) au point où le potentiel est nul pour R_{sh} et au point où la densité de courant est nul pour une tension supérieure à V_{oc} pour R_s (Figure 1.22) une résistance de shunt R_{sh} faible traduit une fuite de courant dans la cellule à cause des défauts de fabrication pour une cellule photovoltaïque idéale. La valeur de R_{sh} tend vers l'infini mais en pratique elle est égale à quelque $M\Omega$. la résistance série R_s est créée par la résistivité des matériaux des électrodes et du contact entre les électrodes et les matériaux. Sa valeur tend vers 0, dans le cas idéal, et est généralement inférieure à $50 M\Omega$.

II. l'hétérojonction

II.1 Définition:

Une hétérojonction est une jonction constituée de deux semi-conducteurs différents ou d'un métal et un semi-conducteur. Il s'agit d'une jonction épitaxiale, c'est à dire, obtenue par croissance directe d'un cristal semi-conducteur sur un plan réticulaire de surface d'un autre cristal. Une telle croissance ne peut se réaliser que si les constantes de réseau des deux S-C sont suffisamment proches, de manière à éviter la présence de défauts [108].

II.2 L'intérêt de l'hétérojonction:

L'intérêt principal de l'hétérojonction est de modifier l'énergie des bandes et par conséquent de favoriser la mobilité des électrons et de minimiser le courant de trous de la base vers l'émetteur [109].

II.3 Les Types de l'hétérojonction :

❖ Hétérojonction anisotype :

Lorsque ces deux semi-conducteurs sont de type différents (N-P) elle est appelée anisotype [110]. Soient SC1 et SC2 deux semi-conducteurs, le premier de type (P), et le second de type (N), caractérisés par les affinités électroniques X_1 et X_2 et les travaux d'extraction ϕ_{S1} et ϕ_{S2} en l'absence de tout contact, les diagrammes énergétiques dans chacun des semi-conducteurs, sont représentés sur la **Figure I.23.a**. Les deux semi-conducteurs étant indépendants, la distribution des électrons dans chacun d'eux est indépendante de l'autre, de sorte que les distributions sont caractérisées par deux niveaux de Fermi différents E_{Fn} et E_{Fp} [110].

Lorsque les deux semi-conducteurs, sont mis en contact, il y a transfert des électrons du semi-conducteur à plus fort niveau de Fermi vers celui à plus faible niveau de Fermi, de manière à réaliser l'alignement des niveaux de fermi, cet échange de charge se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel (la tension de diffusion) qui arrête la diffusion des porteurs de charges et définit l'état d'équilibre [111], la différence d'énergie de bande de conduction ΔE_c et bande de valence ΔE_v est donnée par:

$$\Delta E_c = \Delta X \quad (\text{I.8})$$

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta X \quad (\text{I.9})$$

tels que: ΔX et ΔE_g représentent, respectivement, les différences d'affinité électronique et de bande interdite entre les deux semi-conducteurs. Le schéma de bandes d'énergie d'hétérojonction après le contact est représenté sur la **Figure I.23.b** [111].

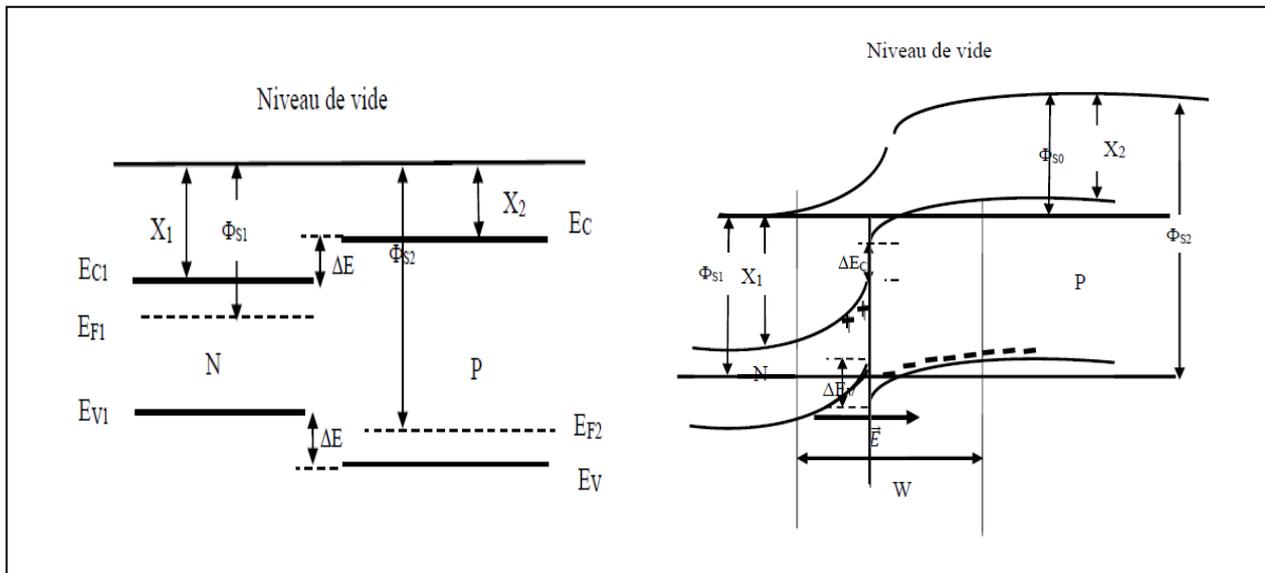


Figure I.23 : Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype N-P: a) Avant contact et b) Après contact [112].

❖ **Mécanisme de passage de courant :**

Plusieurs modèles ont été développés pour étudier le flux du courant dans les hétérojonctions semi-conductrices. Sur la **Figure (I.24)**, nous avons schématisé trois mécanismes possibles de passage du courant, dans une hétérojonction anisotype polarisée en direct :

- **Modèle d'Anderson :**

Les électrons passent de N vers P par dessus le spike et se recombinent avec les trous de P. Il n'y a pas d'injection de trous de P dans N à cause de la barrière de potentiel ΔE_v .

- **Modèle de Rediker :**

Les électrons passent de N vers P, par effet tunnel à travers le spike puis se recombinent avec les trous.

- **Modèle de Dolega :**

Les états d'interface capturent les électrons de N et les trous de P et créent de ce fait un courant de recombinaison, localisé à l'interface. En général, la théorie inclut que le transport des porteurs de charge dans une hétérojonction PN est régi par les trois mécanismes :

- Dérive et diffusion à l'intérieure de la zone de charge d'espace.
 - émission thermo-ionique à travers l'interface.
 - diffusion des porteurs minoritaires à l'intérieure des zones quasi-neutres
- [113,114].

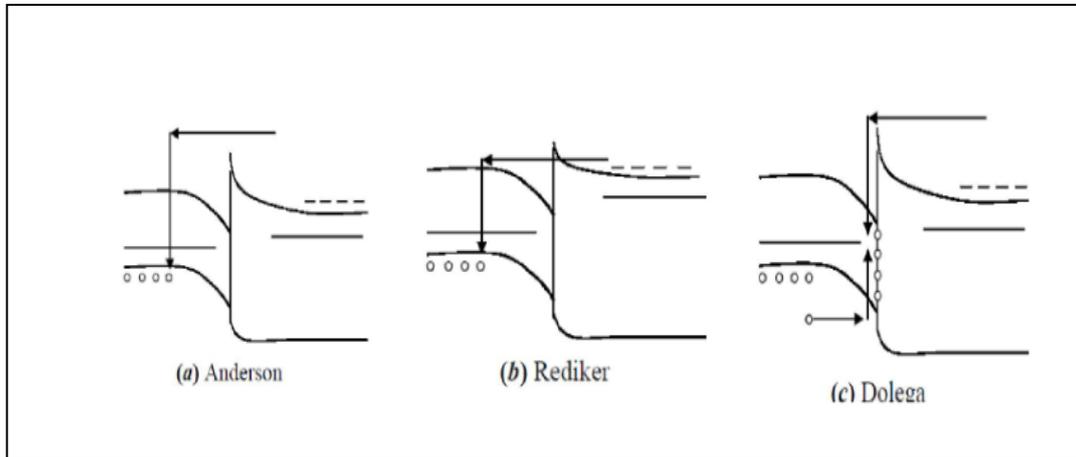


Figure I.24 : Mécanismes de passage de courant dans une hétérojonction PN

❖ Hétérojonction isotype :

Lorsque ces deux semi-conducteurs sont de même type (N-N ou P-P) on dit que l'hétérojonction est isotype [110,115]. Lorsque les deux matériaux sont mis en contact (voir la figure II.15), la formation du diagramme de bandes à l'interface suit ce modèle :

- Le grand gap transfère ses électrons dans le petit gap.
- Les niveaux de Fermi doivent s'aligner.
- Le niveau de vide ne peut pas subir de discontinuité.

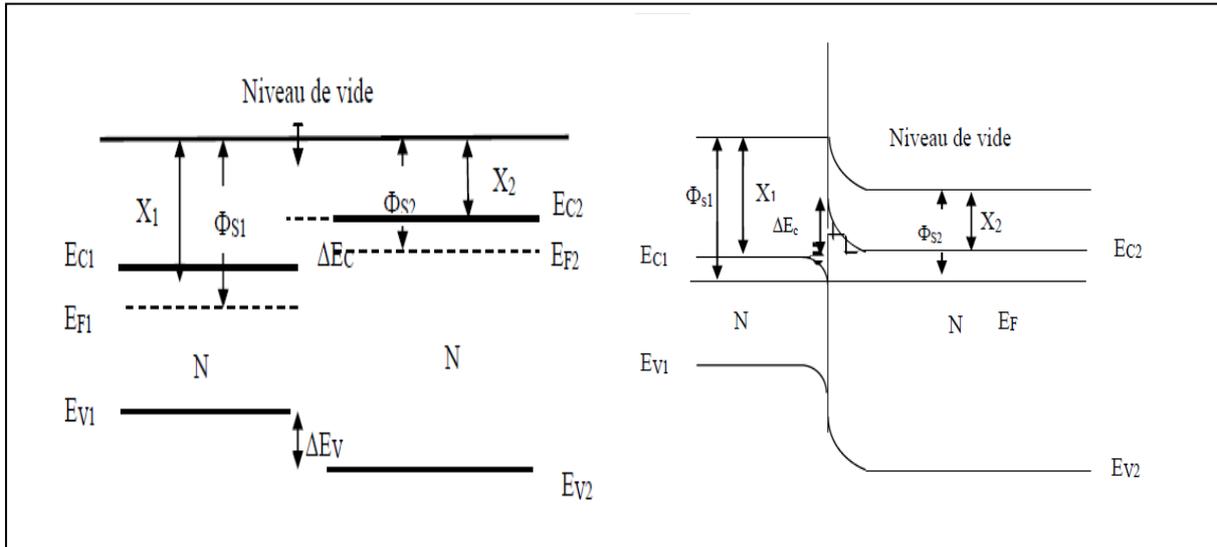


Figure I.25: Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype N-N: a) Avant contact et b) Après contact [112].

II.4 Caractéristique courant-tension (I-V) :

La caractéristique I-V est la principale caractéristique de l'hétérojonction. Son allure permet de renseigner sur l'obtention de la structure. L'exploitation de cette caractéristique permet de remonter à certains paramètres tels que le courant de saturation, la résistance série, la tension de seuil et le facteur d'idéalité.

Dans le cas de l'hétérojonction isotype N-N la caractéristique I(V) représentée sur **Figure I.26 .a)** est la même que celle deux semi-conducteurs de type P en changeant les signes de I et de V. Comme il est représenté sur la **Figure I.26 .b)**, le sens passant correspond à une tension positive.

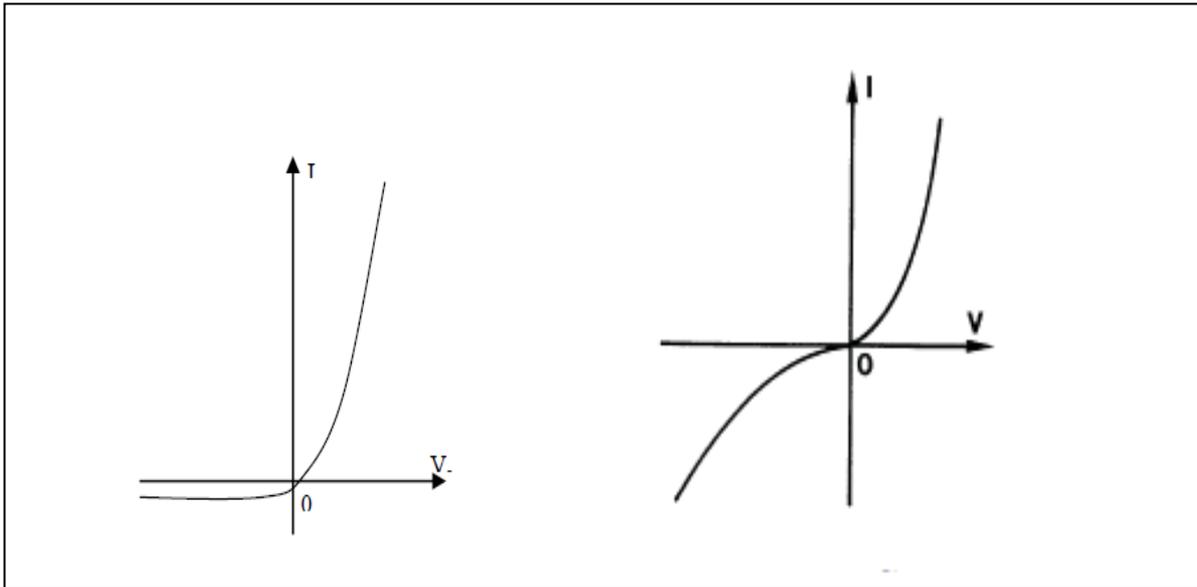


Figure I.26: La caractéristique $I(V)$ d'une hétérojonction a) isotype, b) anisotype [110]

Comme on peut le voir, En polarisation directe le courant varie exponentiellement avec la tension, d'après la relation (I.1), on peut déduire la relation suivante [116] :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{I.10})$$

- ✓ I_s : le courant de saturation (A)
- ✓ η : facteur d'idéalité
- ✓ $k=1.38 \times 10^{-23}$: constante de Boltzmann (JK^{-1})
- ✓ T : température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique I-V (K)
- ✓ $q=1.6 \times 10^{-19}$: charge de l'électron (C)
- ✓ V : tension appliquée (V)

II.5 Les Paramètres électriques de l'hétérojonction :

- Le facteur d'idéalité η :

Le facteur d'idéalité renseigne sur le mécanisme de conduction mis en jeu dans le dispositif. Il peut prendre plusieurs valeurs ce qui correspond à différentes pentes de

la caractéristique semi-logarithmique I-V. En général η prend la valeur 1 dans le cas d'un courant de porteurs minoritaires tels que le courant de diffusion [117,118]. Une valeur de 2 lorsqu'il s'agit d'un mécanisme de génération ou de recombinaison dans la zone de charge d'espace [118].

L'existence de différents mécanismes de transport ou de phénomènes plus complexes donne lieu à des coefficients bien supérieurs à 2.

- Le courant de saturation I_s :

Il est dû au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n et au phénomène de génération de porteurs libres dans la zone de charge d'espace. Pour extraire les paramètres I_s et η , On utilise la transformation logarithmique de la caractéristique courant-tension [118,119].

$$\ln I = \ln I_s + \frac{qV}{\eta KT} \quad (\text{I.11})$$

Le coefficient d'idéalité η est obtenu par un simple calcul de la pente et le courant de saturation I_s par l'intersection avec l'axe des ordonnées (axe des courants) [120].

- La résistance série R_s :

La résistance série R_s est un paramètre important. Cette résistance est généralement attribuée aux mauvais contacts métalliques et aux largeurs des régions neutres d'une jonction [121]. Pour une tension appliquée V_a , R_s provoque une chute de tension $R_s I$ et la jonction ne supportera que la quantité $V_a - R_s I$.

- La hauteur de barrière ϕ_b :

La hauteur de barrière est obtenue à partir de la pente de la droite de la variation du courant de saturation en fonction de l'inverse de la température de mesure selon la relation :

$$I_s = A^* \exp\left(\frac{q \varphi_b}{kT}\right) \quad (\text{I.12})$$

I_s : le courant de saturation (A)

- ✓ A^* : constante de Richardson
- ✓ $q = -1.6 \times 10^{-19}$ C: charge de l'électron (C)
- ✓ φ_b : barrière de Schottky (eV)
- ✓ $K = 1.38 \times 10^{-23}$: constante de Boltzmann (JK⁻¹)
- ✓ T : température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique I-V(k)

*Chapitre II : Synthèse et caractérisation des
pérovskites hybrides organiques inorganiques*

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des pérovskites seront détaillées. Dans une première partie, on présentera les différentes méthodes de dépôt existantes en passant en revue les différents paramètres qui peuvent influencer les propriétés de ce dépôt. Cet intérêt portera aussi sur toute la chaîne de réalisation des films en commençant par la synthèse chimique des précurseurs de la pérovskite (les sels d'halogénures d'ammonium) et sel d'iodure de plomb, la mise en solution des précurseurs de la pérovskite et en terminant par le dépôt du cristal moléculaire. Dans une deuxième partie, nous présenterons les méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales, optiques, électrique et morphologique des couches pérovskites.

Les méthodes de synthèse des pérovskites hybrides ont considérablement évolués ces dernières années. En particulier, un effort considérable s'est porté sur l'amélioration de la qualité des couches minces pour les dispositifs. Dans les paragraphes suivants nous détaillerons les différentes méthodes d'obtention des couches pérovskites.

Partie I. Technique de dépôt des couches minces pérovskites :

Actuellement les couches pérovskites hybrides peuvent être élaborées par plusieurs techniques qui sont reportées dans la littérature. Les techniques les plus utilisées sont celles de sol-gel telle que spin-coating [122-124] et Dip-coating [125] ou les dépôts se terminent en deux étapes séquentielles [126,127] et les dépôts chimiques en phase vapeur [128].

L'objet de la première partie de notre étude est de maîtriser le processus d'élaboration de couches minces pérovskites hybrides organiques-inorganiques, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, en adoptant une technique très simple de « spin coating ». La démarche expérimentale de cette méthode est détaillée ci-après.

I.1 Spin-coating

Le dépôt à la tournette ou spin-coating, dont le protocole est illustré sur **la Figure II. 1**, est la technique la plus répandue pour la synthèse des couches minces de pérovskites. Elle peut être considérée comme un cas particulier de croissance de cristaux en solution car les cristaux de pérovskite se forment sur le substrat au cours de l'évaporation du solvant. Le substrat, préalablement nettoyé et traité, est placé sur

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

le plateau d'une tournette (ou spinner). Une solution contenant les précurseurs qui sont le sel d'ammonium et le sel inorganique est préparée et ensuite déposée sur le substrat.

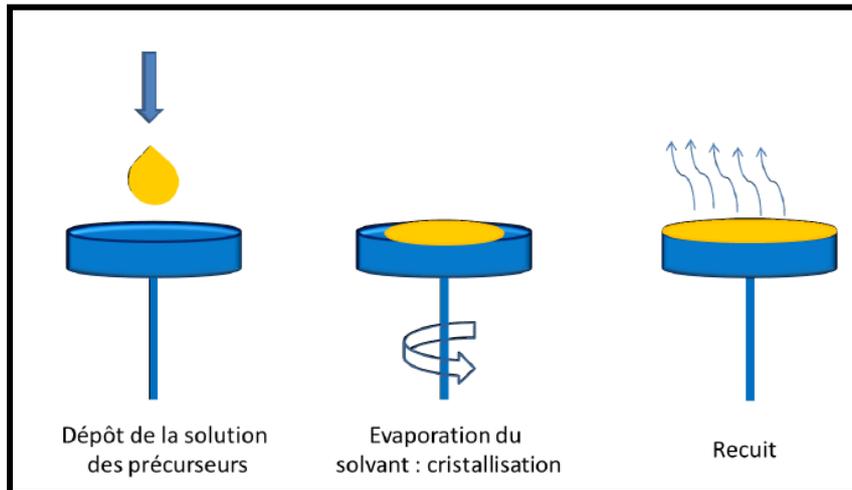


Figure II.1: Le protocole de dépôt de couches minces par spin-coating.

Grace à la rotation rapide du plateau, la solution contenant les précurseurs de la pérovskite s'étale sur le substrat sous l'effet de la force centrifuge ; la pérovskite sous forme de couche mince est formée par auto-organisation. Les mesures de DRX montrent des couches minces hautement orientées (nombreux pics de diffractions). Le solvant utilisé est généralement assez volatile de façon à ce qu'une bonne proportion s'évapore pendant le procédé de spin-coating. Pour s'assurer de la disparition complète du solvant, un recuit de quelques minutes suit chaque dépôt. Ce recuit (séchage) se fait pendant des durées bien précises et à des températures relativement faibles ($T \leq 120 \text{ C}^\circ$) pour ne pas dégrader la pérovskite.

Les paramètres pertinents pour cette technique sont essentiellement le choix du substrat et le traitement de surface, la concentration de la solution, la vitesse de la Tournette et le temps de rotation. Le prétraitement de la surface du substrat et le Post-traitement, c'est à dire le recuit du film, s'avèrent très importants pour la bonne cristallisation de la pérovskite [129]. Par exemple, pour obtenir un film mince de 800 nm d'épaisseur de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) sur un substrat de quartz, le mieux c'est d'utiliser une solution de concentration massique 40%, vitesse de rotation 2000 rpm, accélération = $2000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une durée de 10s. La quantité de solution utilisée est de l'ordre de quelques μL . [130].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Après le dépôt, la couche obtenue est immédiatement mise sur une plaque chauffante pour terminer la formation des cristaux des pérovskites. Le traitement thermique permet d'évaporer le reste du solvant. La température et le temps de recuit sont très importants pour la formation de la pérovskite. Notons qu'un recuit effectué à chaleur et temps trop élevés détruiraient la structure, inversement une température trop basse ne permettrait pas une bonne cristallisation.

L'avantage de cette méthode est qu'elle fournit des films minces en peu de temps (Quelques minutes), à température ambiante et a faible coût de production. Ces films sont poly cristallins, avec une taille typique des grains inférieure au micromètre. Il y a souvent une variation de la forme du grain et des trous à sa surface.

I.2 La technique de dépôt en deux étapes séquentielles :

Cette technique a été développée dans le but d'obtenir une surface homogène sans trous [10-12] et permet d'obtenir une meilleure performance dans les cellules solaires. Comme le montre **la Figure II.2**, la première étape du procédé consiste à déposer le PbI_2 qui cristallise généralement en feuillets 2D, ce qui permet d'obtenir un dépôt avec moins de trous. Puis la partie organique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ qui était préparé dans l'isopropanol ou alcool isopropylique (IPA), ensuite il est déposé sur le film de PbI_2 pour former la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [10]. Un recuit permet l'évaporation de l'excès du solvant (IPA) et une meilleure cristallisation de la pérovskite.

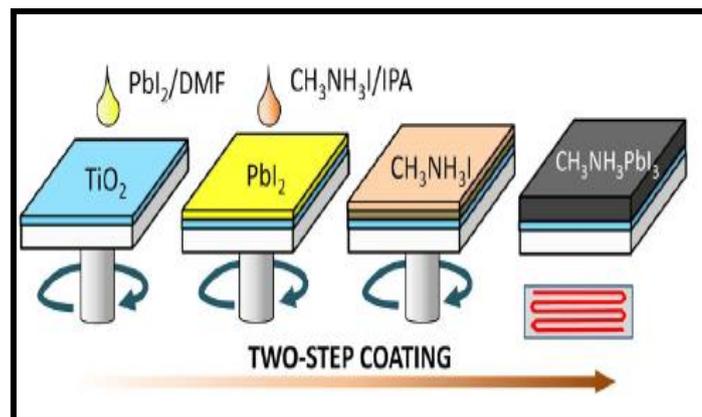


Figure II.2: Procédure de formation de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en deux étapes sur un substrat de TiO_2 [131]

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Par ailleurs, les films minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés en deux étapes et ceux déposés en une seule étape présentent des morphologies différentes, comme le montrent les images MEB de la **Figure II.3**

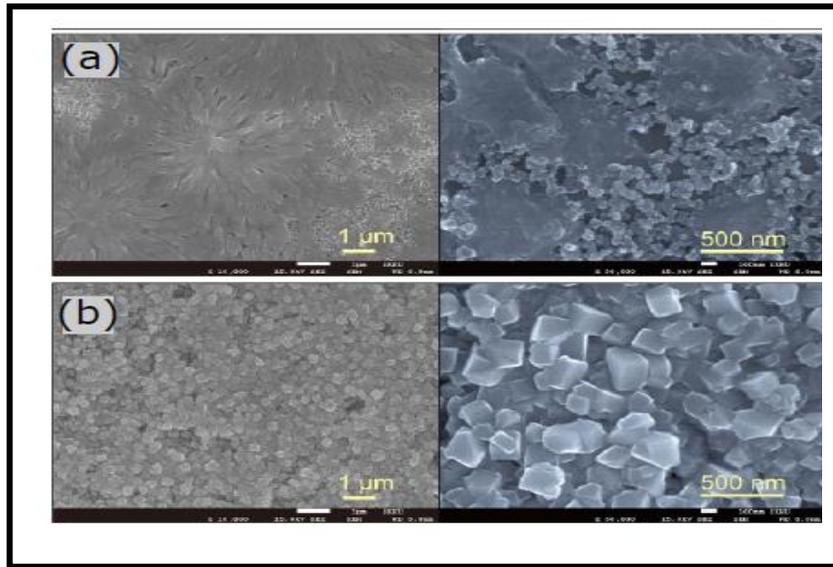


Figure II.3 : Images MEB montrant un film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé sur une couche mesoporeuse de TiO_2 (a) en une seule étape et (b) en deux étapes séquentielles [133]

I.3 Dip-coating

Cette méthode, utilisée pour la première fois en 1998 par D. B. Mitzi et ses coauteurs [132] pour la formation des couches minces de pérovskites, la **Figure II.4.** présente le protocole schématique de cette méthode. Premièrement on dépose sur le substrat la partie inorganique PbX_2 suivi d'un recuit. La méthode de dépôt de la partie inorganique peut se faire soit par spin-coating soit par évaporation thermique, le PbX_2 dissout dans le DMF. La deuxième étape est la mise en immersion du substrat enduit de la partie inorganique dans une solution contenant la partie organique R-NH_3 . Le choix du solvant de la solution contenant la partie organique est très important; il doit solubiliser la partie organique et ne pas solubiliser la partie inorganique et la pérovskite formée.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

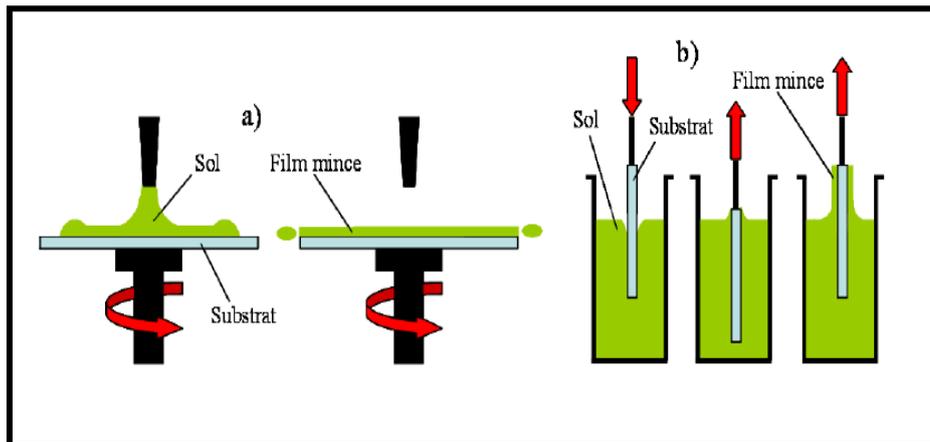


Figure II.4: (a) Dépôt du sel PbX_2 , (b) Immersion du substrat enduit de PbX_2 dans la solution organique [130].

Plusieurs paramètres influencent l'épaisseur de la couche déposée : la concentration de la solution, la vitesse d'immersion, le temps de pause : plus le temps de pause est long, plus la couche est épaisse [133], la nature du solvant, la viscosité du solvant : plus la solution est visqueuse, plus la couche est épaisse. La Figure II.5 montre des photos et des spectres d'absorbance d'un film de MAPI déposés par spin-coating et l'autre par dip-coating. La pérovskite déposée par dip-coating présente une couleur bien plus sombre que celle déposée par spin-coating montrant une meilleure homogénéité et une couverture complète de la surface du substrat [134].

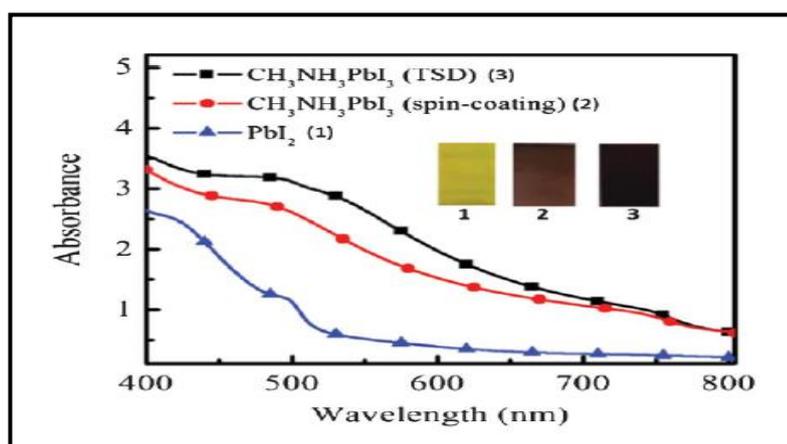


Figure II.5: Spectres d'absorbance d'un film de PbI_2 (1), d'un film de MAPI obtenu par spin-coating (2) et d'un film de MAPI obtenu par dip-coating (3). [134]

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

II Synthèse Chimique :

II.1 Elaboration des couches minces pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Nous avons divisé la démarche expérimentale de préparation des couches minces des Pérovskites de type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en trois étapes essentielles :

- la préparation des sels d'halogénures d'ammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$) et sel d'iodure de plomb (PbI_2).
- Préparation des solutions $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
- Déposition des couches minces des deux matériaux pérovskites avec la technique spin coating.

II.1.1 La préparation des sels d'halogénures d'ammonium :

En générale, les sels d'halogénures d'ammonium sont préparés à partir des amines commerciales correspondantes R-NH_2 qui réagissent avec un acide fort HX en solution aqueuse avec un pourcentage de **57%**, selon la réaction suivante :



La synthèse de l'iodure de méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) est le résultat de la réaction de l'acide iodique HI avec la méthylamine selon la réaction suivante :



Dans un tricol de 100 ml contenant 27,8 ml la méthylamine (CH_3NH_2 , MA) diluée dans le méthanol (40 % de pureté), est placée dans un bain d'eau glacée. A l'aide d'une pipette, on ajoute 30 ml d'acide iodhydrique HI (57 %) goutte à goutte avec une agitation continue. Après 3h d'agitation à une température proche ou inférieure à 0°C , en utilisant un évaporateur rotatif à 50°C , nous avons évaporé la solution réactionnelle et des précipités d'iodure de méthyl ammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) se sont formés (collés sur la paroi du ballon de l'évaporateur). Le solide ocre est lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique pour éliminer l'excès d'iode. Une poudre blanche du sel d'ammonium est formée. Le sel d'ammonium est ensuite séché sous

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

vide pendant plusieurs heures à $t=70^{\circ}\text{C}$, puis stocké dans un dessiccateur, protégé de la lumière et de l'humidité. Le MAI sous forme de petits cristaux blancs est formé.

Remarque : Les conditions de conservation des sels d'ammonium sont importantes pour la qualité du dépôt de la pérovskite.

Les différentes étapes de la préparation chimique du sel d'iodure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) est montrée dans **La Figure II.6**. Ces étapes sont réalisées dans le laboratoire de chimie à université de Constantine 1.



Figure II.6. Différentes étapes de la préparation chimique du sel d'iodure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$).

Afin de confirmer que la poudre préparée est réellement du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, nous l'avons testé par l'appareil de **Banc-kofler** (**Figure II.7**). Cet appareil de mesure permet d'estimer la température de fusion d'une matière. La température de fusion de

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

la poudre préparée est de 270 °C, comprise dans l'intervalle de 260 à 280 °C, est celle de la poudre CH₃NH₃I commercialisée.



Figure. II. 7: Photo représente l'appareil de Banc –Kolfer utilisé dans le test.

II.1.2 Préparation du sel d'iodure de plomb (PbI₂) :

Dans deux tricoli de 50 ml ont mélange 770 mg d'iodure de potassium (KI) et 700 mg de nitrate de plomb II (Pb(NO₃)₂). Ils sont initialement dissous dans des solutions d'eau séparées, chacune incolore. Ajoutez l'iodure de potassium au nitrate de plomb (II) quelques gouttes à la fois. Dès que les solutions se touchent, de l'iodure de plomb jaune vif est produit. L'iodure de plomb est légèrement soluble à la température ambiante. Ainsi, après la formation du premier précipité, un peu de tourbillonnement le dissout pour le transformer en une solution claire. Lorsque les solutions de deux sels sont mélangées, une réaction d'échange a lieu :



En remuant constamment et ajouter le reste de KI, L'iodure de plomb est insoluble dans l'eau froide, mais sa solubilité augmente à haute température. Donc en augmente la température jusqu'à ébullition de la solution, dans une solution chaude, la précipitation ne peut pas être observée. En faite un refroidissement de solution. Lorsque le mélange refroidit, la solubilité de l'iodure de plomb diminue et les cristaux de PbI₂ commencent progressivement à se déposer **Figure II.8**. Le solide ocre est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis filtré. Une poudre jaune du sel d'iodure de

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

plomb est formée. Le sel est ensuite séché pendant quelque heures à $t=70^{\circ}\text{C}$, puis stocké pour être utilisé ensuite.

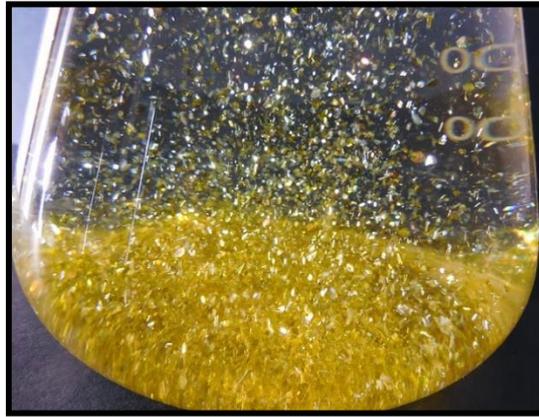


Figure II.8 : Préparation du sel d'iodure de plomb.

II.1.3 Choix des substrats :

Le verre et le silicium sont les deux substrats utilisés dans la déposition des pérovskites. Pour chaque substrat, il faut soigner le traitement de surface de façon à ce que la solution source de pérovskite puisse s'étaler de manière homogène sur la surface du substrat, ainsi que sur la première couche: c'est une condition sine qua non pour que tout le dépôt se fasse de façon la plus homogène possible sur le substrat. Les substrats de verre (épaisseur égale à 1 mm) et de silicium (Si) sont découpés à des surfaces égales à $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Le choix de chacun des substrats est conditionné par le type de caractérisation à effectuer. Le verre est dû en plus du critère économique, à d'autres raisons :

- Sa transparence au rayonnement visible nous permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films.
- Sa stabilité chimique dans le milieu environnant.
- Son caractère d'isolant électrique s'adapte bien avec les mesures électriques.

Mais le substrat de silicium a servi pour la réalisation et la caractérisation de l'hétérojonction $\text{Si}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ qui est orientée vers la conversion photovoltaïque.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

- *preparation des substrats*

Il est bien connu que la qualité des couches minces dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Ainsi, le nettoyage des substrats est une étape indispensable afin d'éliminer toute trace de graisse et de poussière et de vérifier, à l'œil nu, que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, ainsi qu'à son uniformité (épaisseur constante). Pour cela, les substrats sont successivement nettoyés par une série de solvants à température ambiante suivant le protocole ci--dessous:

- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 10 min.
- Lavage avec du méthanol pendant 10 min.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Séchage avec du papier optique.

Une fois nettoyés, les substrats doivent être portés soigneusement pour éviter toutes contaminations.

Par ailleurs, les substrats de silicium sont plongés dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH à raison d'un gramme pour 20 mL d'éthanol de façon à activer la surface. Nous avons constaté que l'étape du KOH est nécessaire pour avoir des pics d'absorption plus prononcés et une surface plus homogène.

II.2. Procédure de déposition des couches pérovskites par spin coating:

Pour la préparation de la solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nous avons pris la même quantité molaire de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ partie organique et du sel d'iodure de plomb (PbI_2) source de la partie inorganique. Ensuite, et suivant le cas étudié nous avons dissous le tout dans : (i) le solvant DMF (N,N-diméthylformamide) ou bien (ii) un mélange de deux solvants DMF et DMSO (diméthylsulfoxyde) dans un volume du solvant avec une agitation à $T=70^\circ\text{C}$ pendant quelque heures.

Dans notre étude nous sommes intéressés aussi à l'étude de l'influence de la vitesse de centrifugation sur les propriétés des couches réalisées. Pour ce deuxième

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

paramètre, nous avons ajusté fixé l'accélération de la tournette à 500 tr/min^2 et un temps de rotation de 40s et nous avons fait varier la vitesse de rotation de 750 tr/min jusqu'à 2000 tr/min.

Premièrement, nous avons placé le substrat sur la plate forme de la tournette et nous avons lancé la pompe à vide pour le maintenir collé au centre, puis à l'aide d'une seringue, nous avons déposé $\sim 0,2 \text{ ml}$ de la solution contenant le précurseur du matériau sur le substrat. Le dépôt du film est obtenu par la rotation de l'échantillon avec la vitesse choisie en démarrant le spin-coating. L'étalement de la solution sur toute la surface du substrat (la force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre).

Enfin, les échantillons ont subi un recuit thermique dans l'air à $T = 70^\circ\text{C}$ pendant 30 min, ce qui donné, après évaporation du solvant, une couche mince de Pérovskite. Ces films sont de couleur noire. Le protocole suivi dans les deux cas étudiés est résumé sur le diagramme de **Figure II.9** ci-dessous.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

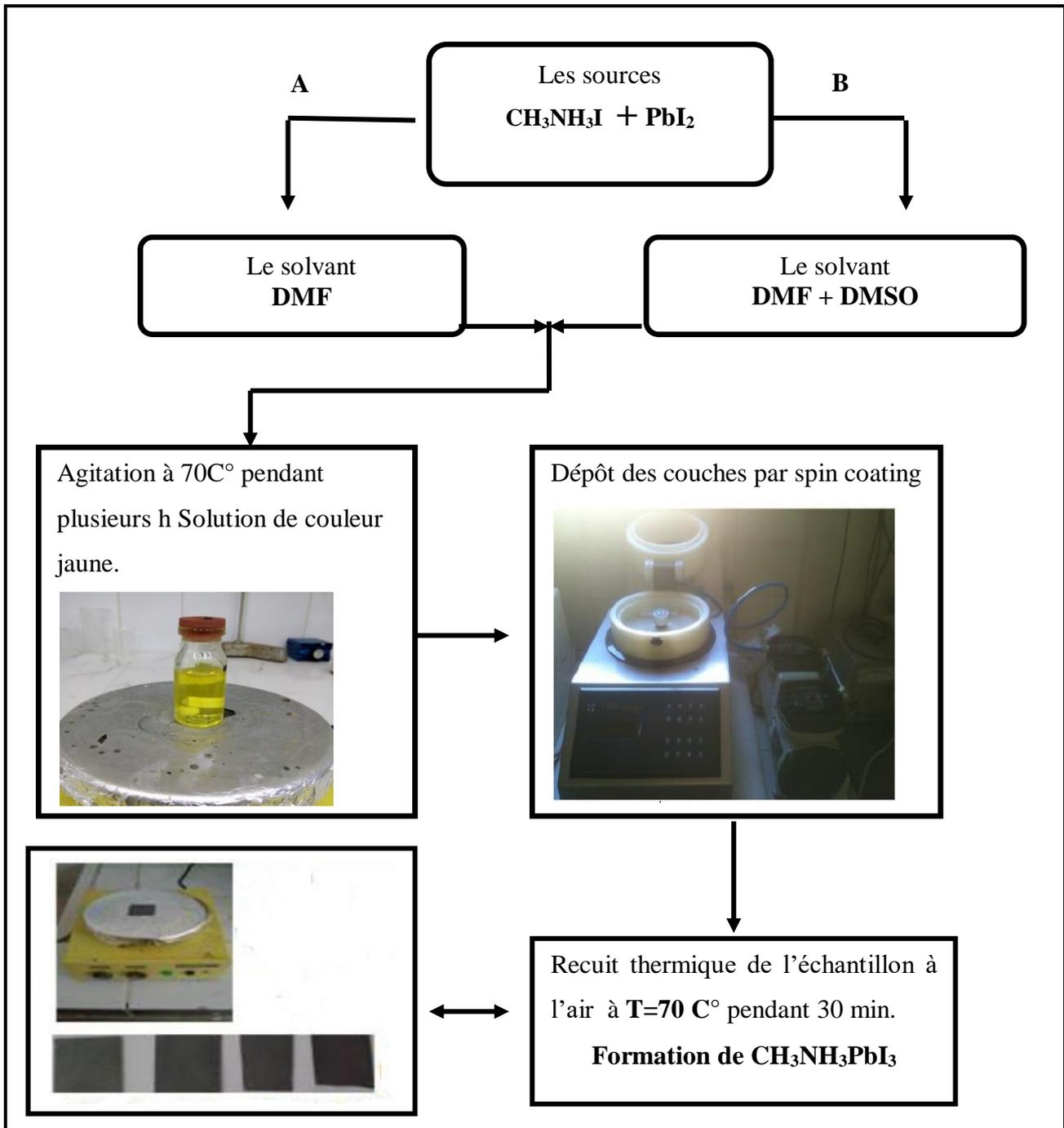


Figure. II.9: Différentes étapes du protocole expérimental de dépôt des couches minces Pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ par spin-coating.

Comme montré sur la II.9, nous avons réalisé deux séries d'échantillons de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (A et B) en variant la vitesse de rotation et en fixant les paramètres opératoires tels que le temps de rotation ainsi que l'accélération de rotation. Les deux

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

séries A et B se distinguent par leurs solvants, les couches de A sont préparées avec le solvant DMF, tandis que celles de la série B sont obtenues à partir d'un solvant mixte formé du mélange de DMF et DMSO. Les paramètres expérimentaux de préparation des couches pérovskites sont regroupés dans (**Tableau II. 1**).

<i>Série d'échantillons</i>	<i>Série A (DMF)</i>	<i>Série B (DMF+DMSO)</i>
<i>Vitesse de rotation (rpm)</i>	750 1000 1500	750 1000 1500 2000
<i>Temps de rotation (s)</i>	40	40
<i>Accélération de dépôt (rpm.s⁻¹)</i>	500	500

Tableau. II. 1 : Paramètres de déposition par spin-coating de couches minces pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

II.3 Réalisation de l'hétérojonction :

Pour réaliser l'hétérojonction nous avons déposé trois couches pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (série B) avec les mêmes conditions de la vitesse de rotation 1500 rpm et la composition, à l'exception de l'anti solvant rajouté juste avant le recuit (quelque gouttes) que nous avons varié pour les trois dépositions (**Tableau II.2**). Nous notons que le choix des paramètres expérimentaux a été sélectionné à partir des résultats obtenus dans la première partie de notre étude. Les couches sont déposées sur un substrat au silicium monocristallin, issu d'une plaquette de silicium, préparé par la méthode CZ ayant les caractéristiques suivantes :

- Silicium monocristallin
- Type P
- Résistivité $> 200 \Omega.\text{cm}^{-1}$
- Epaisseur : 0.5 mm
- L'orientation : 100

Une fois que l'hétérojonction $\text{Si}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est réalisée nous avons procédé à une la métallisation en Or de ses deux faces; une métallisation complète sur la face

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

silicium et une métallisation sous forme de grille sur la face $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Arrivé à ce stade, notre dispositif est prêt pour les différents tests photovoltaïques.

échantillons	Couche + Anti solvant
1	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
2	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ +Toluène
3	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ +Chlorobenzène

Tableau II.2 : Les anti solvants rajoutés aux couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ avant recuit.

Partie II : Techniques de caractérisations des couches minces de pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Dans cette partie nous citerons brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Vis , la Microscopie à Force Atomique (AFM), et la Microscopie à Balayage Electronique (MEB) et la mesure des propriétés électriques sans oublier la mesure des épaisseurs de couches minces par profilométrie.

II.1 Mesure d'épaisseur [135]:

Pour la mesure d'épaisseur, nous avons utilisé un profilmètre « ALTISURF®500 », La Profilométrie est une technique qui permet de mesurer les épaisseurs des couches minces. Une pointe en contact avec la surface sert à sonder l'épaisseur du film. Un capteur solidaire de la pointe permet de mesurer la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil géométrique $Z = f(X)$ de la surface. Cet appareil est capable de mesurer des petites épaisseurs de quelques nanomètres pour une surface lisse. La rugosité de surface des films minces de pérovskite dépend de leurs épaisseurs.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

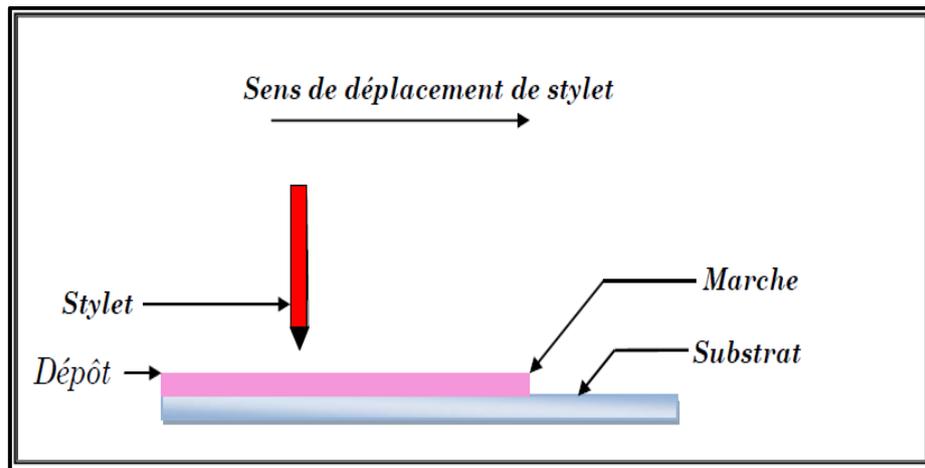


Figure. II.10 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre [136].

II.2 Caractérisations structurales.

II.2.1 La diffraction des rayons X (DRX).

Cette étude a pour but de déterminer la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts.

L'intérêt grandissant pour l'analyse structurale de surface ou d'une certaine épaisseur proche de la surface d'un matériau. Plus particulièrement, cette technique non destructive [137,138]. La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) est une technique qui permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, et ceci en faisant varier la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence. Le développement de cette technique est en fait largement dû aux possibilités offertes par le rayonnement synchrotron (source intense de photons, longueur d'onde accordable, faible divergence du faisceau,...) [139].

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

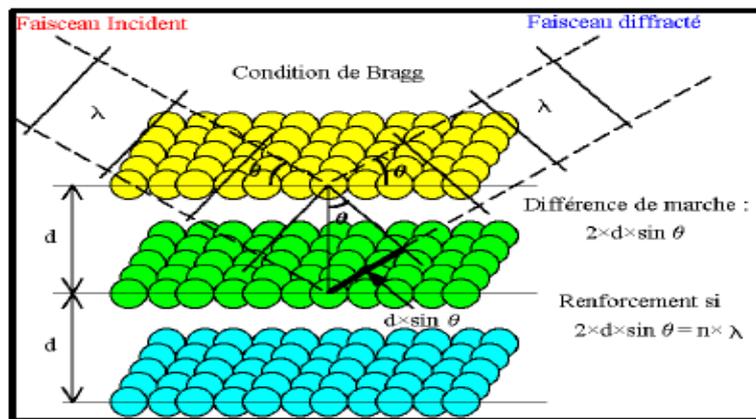


Figure. II.11 : Principe de diffraction des rayons-X par une structure cristalline : condition de Bragg. [140].

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (**Fig. II.11**). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée [141]:

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans parallèles du cristal.

avec θ : l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan (angle de Bragg).

n : ordre de la réflexion.

λ : est la longueur d'onde de la surface

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles le matériau diffracte.

- **Détermination des paramètres de maille :**

On peut aussi déterminer les paramètres de maille à partir de la relation de la distance inter-réticulaire de chaque réseau, on prend comme exemple le réseau de Bravais « tétragonal » du matériau étudié, la distance inter-réticulaire est liée aux paramètres de maille par la relation suivante :

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}} \quad (\text{II.5})$$

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a , b et c expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques reportées dans la littérature. [142,143]

- *Détermination de la taille des cristallites et les contraintes.*

A partir du diffractogramme donné par la diffraction des rayons X, et en se servant de la relation de **Hall-Williamson** [135].

$$\beta \cos \theta = \lambda D + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{II.6})$$

Où D : la taille moyenne des cristallites ($[D]=\text{nm}$)

β : le FWHM (la largeur à mi-hauteur)

θ : l'angle de diffraction en degrés

λ : la longueur d'onde de la raie Cu $K\alpha$.

On peut déterminer la déformation (ε), par le tracé de la courbe $f(4\sin\theta) = \beta \cos\theta$, tel que la pente de la droite est la valeur de ε ; le signe (-) ou (+) de la déformation désigne son type (compression or dilatation) et l'intersection avec l'axe des y donne la valeur de D

II .2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre de courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires à celles de la diffraction X. Son principe est reporté sur la **Figure. II.12**.

La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc...), ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité.

Les raies d'un spectre Raman (**Stokes** et **anti-Stokes**) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau et sa structure cristalline.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

❖ Principe de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, **c'est la diffusion élastique ou Rayleigh**, soit avec une fréquence ν différente, c'est la diffusion Raman. Si ν (diffusée) < ν_0 (incidente), on a une diffusion Raman Stokes, si ν (diffusée) > ν_0 (incidente), on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [144].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (**Figure. II.12**).

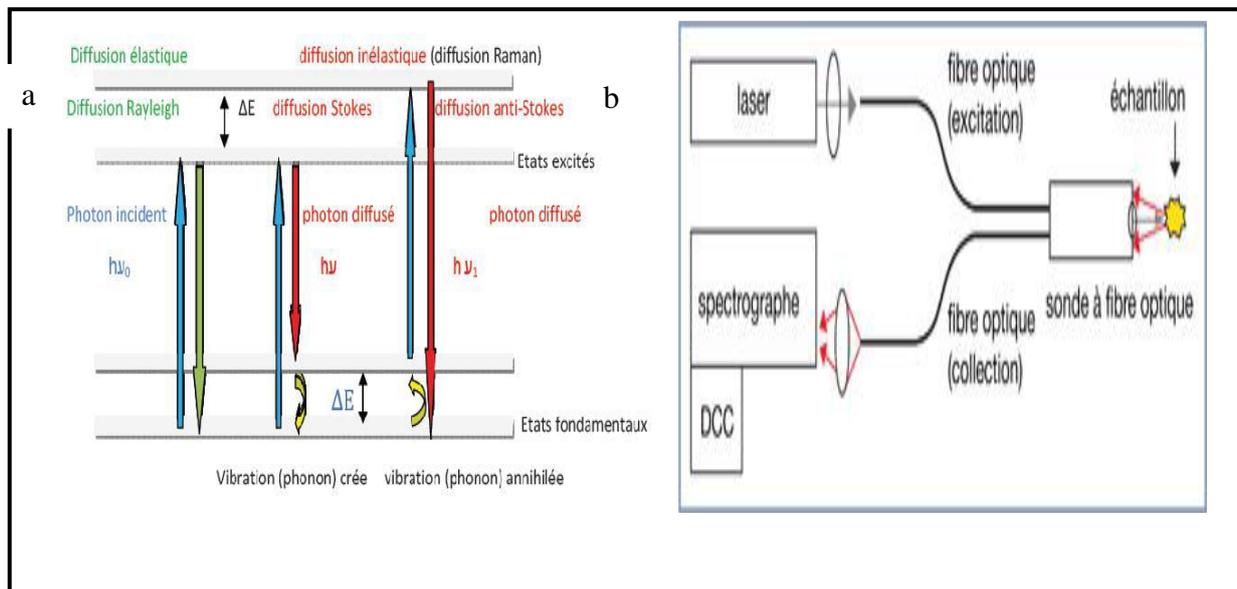


Figure. II.12: a) Processus de diffusion Raman .b) Schéma de principe d'un spectromètre Raman [144]

II. 3 Caractérisations Morphologique :

II.3.1 Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution (quelques nanomètres) de la surface d'un

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

échantillon. Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de marque **Horiba scientific JSM-7100**. (**Figure II.13**).



Figure II.13: Photographie du microscope électronique à balayage (Horiba scientific JSM-7100) utilisé.

Pour la mesure, les échantillons sont placés sur du carbone conducteur, à une distance de travail optimale, correspondant à la meilleure résolution. Un faisceau d'électrons incident balaie la surface de l'échantillon à analyser, point par point et ligne après ligne. Comme le montre **la Figure II.14.a**, à la sortie de l'anode, le faisceau électronique monocinétique pénètre dans la colonne disposant de plusieurs bobines électromagnétiques, assimilées à des lentilles convergentes. Ces bobines permettent par des interventions successives, de réduire la taille du faisceau et de focaliser le faisceau sur l'échantillon en un petit spot, de quelques nm de diamètre. Des diaphragmes sont placés pour limiter la dispersion du faisceau [145]. Les électrons primaires interagissent avec les atomes de la surface de deux manières. La première, dite élastique, aboutit à la génération des électrons rétrodiffusés. La deuxième, dite inélastique, est susceptible de produire des électrons secondaires, des électrons de type Auger, des rayons X ou à l'émission de photons (**Figure II.14.b**).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

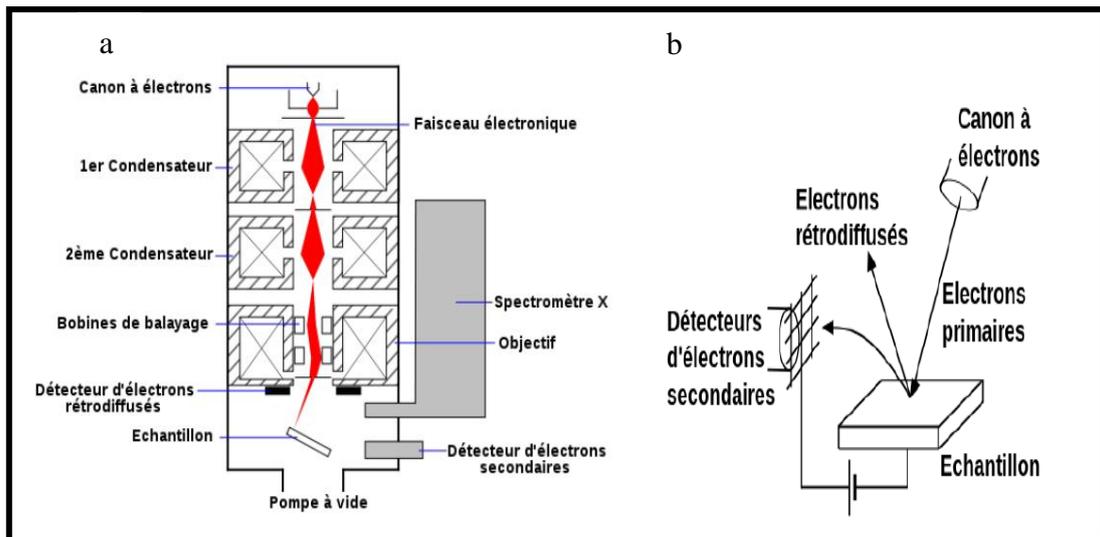


Figure II.14: a) Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB [145].

II.3.2 Microscope à Force Atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique sert à visualiser la topographie de la surface de l'échantillon de manière quantitative. Cette technique se base sur les interactions entre une pointe montée sur un cantilever et la surface de l'échantillon. Il permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires les fluctuations de la densité électronique donnent naissance à des dipôles instantanés et les forces de Van der Waals apparaissent.

La pointe de l'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique. Deux modes d'interaction sont possibles :

- **Mode attractif :**

Lorsque la distance r entre la pointe et la surface est grande (quelques dizaine nanomètres) par rapport à la distance d'équilibre r_0 .

- **Mode répulsif :**

Lorsque la distance r est inférieure ou égale à la distance d'équilibre r_0 [146].

La pointe balaie la surface à représenter sur une hauteur selon le paramètre de rétroaction. L'image est reconstituée à partir de cette hauteur. De ces images, nous

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

pouvons observer la morphologie de surface mais aussi déterminer la valeur de la rugosité. La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées. Grâce à cette technique, nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, ou encore sur la distance entre les différents joints de grains.

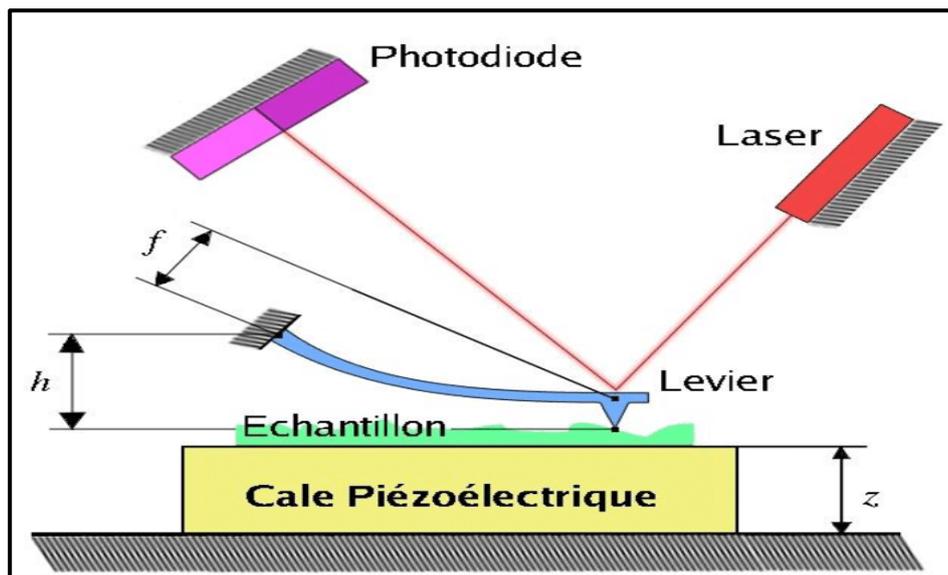


Figure. II.15 : Schéma d'un appareil de microscope à la force atomique [147].

II.4 Caractérisations Optiques

II.4.1 La spectroscopie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure. II.16**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

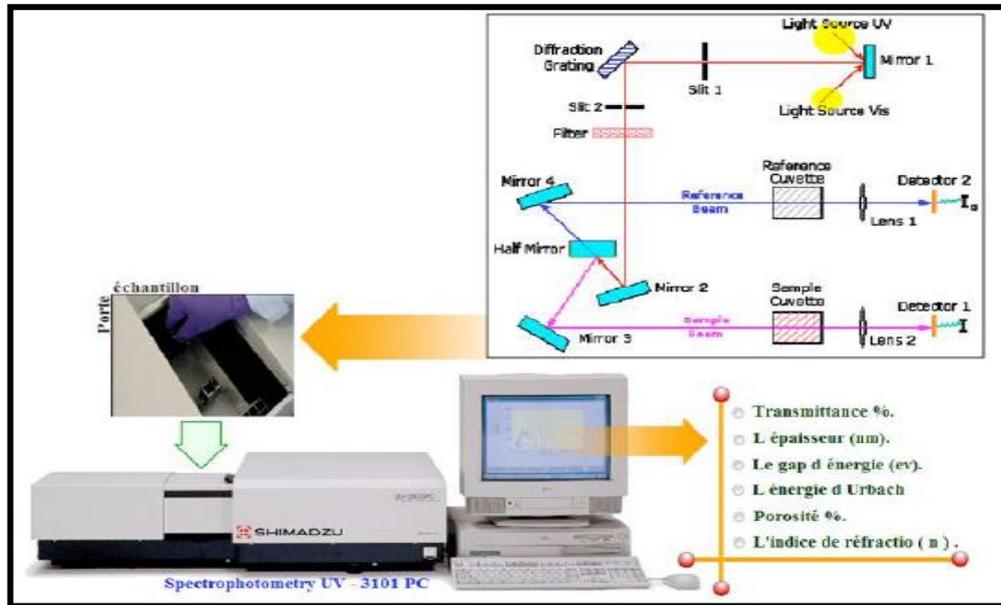


Figure. II.16: le principe de fonctionnement d'UV-visible [148]

a. Détermination du coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de **Bouguer Lambert-Beer** ou souvent appelée tout simplement, la loi de Beer [149 ,150].

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.7})$$

Si on exprime la Transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par [151]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{II.8})$$

Où : d est l'épaisseur du revêtement et T la Transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible et une surface très lisse. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

b. Détermination de l'énergie de gap E_g et de l'énergie d'Urbach E_{00} :

Nous rappelons que le matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est un semi-conducteur à gap direct [152]. La détermination du gap optique (ou l'énergie de la bande interdite) E_g est basée sur la relation de Tauc [153] où E_g est relié au coefficient d'absorption α dans la gamme UV-visible suivant la relation (II.9) : [154-157].

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où

A : constante.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon

Pour obtenir la valeur de E_g de la couche mince ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = 12400/\lambda(\text{\AA})$) et on prolonge la partie linéaire tangente à α^2 jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$). L'exemple est montré sur la (Figure II.17).

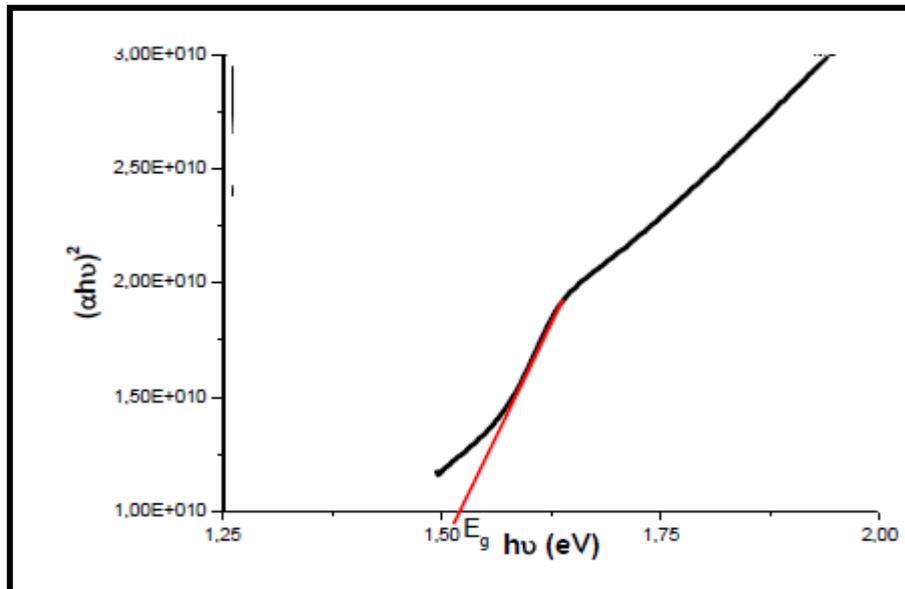


Figure II.17 : Détermination du gap optique d'une couche mince pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme : [155]

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.10})$$

En traçant $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$, on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + h\nu/E_{00} \quad (\text{II.11})$$

II.5 Caractérisation électriques :

II.5.1 Méthode de deux pointes :

Pour cette caractérisation, nous avons utilisé la méthode des deux pointes. Cette méthode, basée sur la loi d'Ohm, utilise la mesure d'un courant électrique traversant la couche pérovskite par l'application d'une différence de potentiel générée à ses bornes.

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée coplanaire. Si les électrodes sont intercalées par une ou plus de deux couches, la structure résultante est appelée sandwich. Ces mesures ont été effectuées au sein de notre laboratoire en utilisant l'appareillage montré dans **la Figure II.18**.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques



Figure. II. 18 : Montage électrique utilisé pour la mesure I(V) des couches minces.

Pour cette caractérisation, nous avons adopté la structure coplanaire. Sur l'échantillon (**substrat (verre)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$**), nous avons déposé par pulvérisation cathodique D.C (Edward sputter coter S 150B) deux électrodes métalliques en Or séparées par une distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre (**Figure. II.19**). Pour chaque mesure électrique, une tension (V) est appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (**KEITHLEY 617**).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

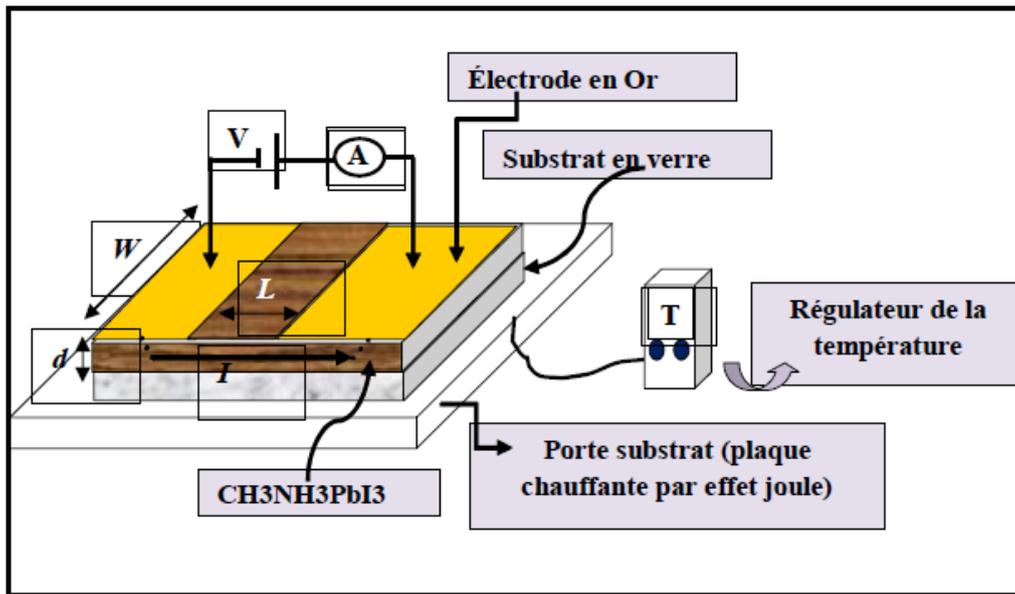


Figure. II.19: Schéma de principe de la mesure électrique par deux points sur une structure coplanaire [158].

En faisant varier la tension de polarisation de [0 – 10 V], nous obtenons la caractéristique $I = f(V)$. Le calcul de l'inverse la pente de cette caractéristique conduit à la valeur de la résistance, selon la loi d'Ohm [159] :

$$V = R.I \quad (\text{II.12})$$

En supposant que le courant circule dans tout le volume du canal inter électrodes ($w.d$). L , la résistance du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est liée à la résistivité et aux paramètres géométriques de la couche par la loi suivante:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{w \cdot d} = \frac{1}{\sigma} * \frac{L}{w \cdot d} \quad (\text{II.13})$$

Où:

ρ : la résistivité de la couche à caractériser ($\Omega \cdot \text{cm}$).

σ : la conductivité de la couche à caractériser ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

R : la résistance de la couche à caractériser (Ω).

L : la distance entre les deux contacts (dans notre cas, $L = 2 \text{ mm}$).

d : l'épaisseur du film à caractériser.

w : la largeur du film.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

A partir de l'approximation par une droite des points I(V) mesurés, nous déterminons la résistance R du film à partir la pente. Ainsi, la conductivité électrique est exprimée par l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{w.d} \quad (II.14)$$

II.5.2 Calcul de l'énergie d'activation :

Pour calculer, l'énergie d'activation, nous avons effectué les mesures (courant-tension) dans l'obscurité à différentes températures T allant de l'ambiante jusqu'à 100°C avec un pas de 25°C. Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation .

$$\sigma = \sigma_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (II.15)$$

Donc:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{KT} \quad (II.16)$$

Où E_a est l'énergie d'activation

K : constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23} \text{ J. K}^{-1} = 8,61.10^{-5} \text{ eV. K}^{-1}$).

II.6 Techniques de caractérisation des structures $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$:

II.6.1 Mesure des caractéristiques I (V) :

La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction (entre les deux faces métallisées) crée un courant I.

Mesuré à l'aide d'un traceur de courbe programmable 370 qui permet de visualiser directement la courbe I-V. la mesure a été effectuée au sein de notre laboratoire. L'appareillage utilisé est représenté sur (**Figure II.20**).

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques



Figure II.20 : Traceur de courbe V-I des structures utilisé dans le présent travail.

Après avoir visualisé la caractéristique $I(V)$, nous avons procédé aux relever d'un certain nombre de points pour tracer cette caractéristique. Les mesures ont été faites à température ambiante en premier lieu puis à différentes températures 50 C°, 75 C° et 100°C.

II .6.2 Mesure des caractéristiques $C(V)$:

La méthode capacité tension ($C-V$) est une technique de caractérisation électrique très utilisée dans l'étude des propriétés des couches de matériaux ou des dispositifs à semi-conducteurs. Elle est applicable aux composants électroniques et optoélectroniques quelques soient leur configurations : homojonction, hétérojonction P-N et même aux structures plus complexes [160]. Cette méthode exploite le comportement capacitif d'un composant à semi-conducteurs, sous l'effet d'une polarisation extérieure inverse. Elle peut fournir des informations précieuses sur les propriétés d'une jonction P-N telles que la densité de porteurs (trous ou électrons), leurs répartitions spatiales ainsi que les hauteurs de barrière ou potentiels de diffusion aux interfaces. Ces informations peuvent être utilisées par la suite pour tracer le diagramme énergétique, caractéristique fondamentale de tout dispositif électronique. Pour tracer la caractéristique de la capacité en fonction de la tension appliquée $C(V)$, nous avons utilisé un $C(V)$ -mètre de type KEITHLEY 590 (**Figure II.21**). Ce dernier

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques

permet de relever directement la valeur de la capacité en fonction de la tension. Nous avons utilisé également les points relevés pour tracer $(1/C^2)$ (V).



Figure II.21 : C(V)-mètre utilisé dans ce travail.

II.6.3 Mesure de Conductance- Capacité:

Parmi d'autres techniques basées sur la capacité telles que la capacité-tension C(V) et le niveau profond spectroscopie transitoire. La spectroscopie d'admittance est couramment utilisée pour caractériser la porteuse majoritaire piéger les défauts dans les matériaux et appareils photovoltaïques. La capacitance-conductance en fonction la fréquence. Il s'agit d'une analyse importante pour l'étude des propriétés inter faciales des appareils. Le les mesures ont été effectuées par un Impédance mètre utilisé pour la mesure C-G-f. Ce dernier permet de relever directement la valeur de la capacité et la conductance en fonction de la tension. D'autre part, pour la caractérisation C(f) nous avons utilisé l'appareillage du signal Ac ou leur amplitude était d'environ 0,3 V et la fréquence analysée gamme de 1000 KHZ à 1MHZ.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des pérovskites hybrides organiques inorganiques



Figure. II.22. Impédance mètre utilisé pour la mesure C-G-f

La spectroscopie d'admittance est une méthode prouvable pour extraire des paramètres de défaut tels que capture d'énergie d'activation, coupe transversale et densité d'états. La fréquence ω_r du le pic résonant est exprimé par la relation suivante [161]:

$$\omega_r (T) = 2e_t(T) = A \cdot T^2 \exp (-E_a/KT) \quad (\text{II.17})$$

Où: ω_r est la fréquence d'inflexion, e_t est le taux d'émission des charges piégées et E_a est la énergie d'activation.

La densité d'état d'interface (N_{ss}) peut être déduite du pic de conductance en utilisant la relation suivante [162]:

$$N_{ss} = \frac{(G/W)_{\max}}{0.402qs} \quad (\text{II.18})$$

Où q est la charge électronique et S est la zone de la diode. La constante de temps (τ) pour l'échange d'électrons entre les états d'interface et la bande de valence peut être calculé en utilisant la relation $\tau = 1 / \omega_r$ [163].

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous avons regroupé les résultats obtenus et les discussions relatives aux influences du solvant et de la vitesse de rotation sur les propriétés structurales, optiques, morphologique et électriques des couches minces de CH₃NH₃PbI₃ élaborées en une seule étape par la technique « spin-coating ». Parmi les couches déposées, nous avons sélectionné deux séries de CH₃NH₃PbI₃ qui sont préparées avec deux solvants différents. L'une (série A) a été préparée avec du N, N-diméthylformamide (DMF), tandis que le solvant de la série B est obtenu par la combinaison de (DMF + diméthylsulfoxyde), soit (DMF +DMSO).

III. Caractérisation des couches pérovskites

III.1. Caractérisation de la solution :

Dans ce travail, nous avons étudié la viscosité, la tension superficielle et la densité de chacune des solutions contenant PbI₂ et PbCl₂ utilisées comme précurseurs pour la préparation du film pérovskite CH₃NH₃PbI₃. La première observation, à l'œil nu, des films obtenus montre qu'ils sont continus sur toutes les surfaces du substrat. La mesure de la tension superficielle des deux solutions utilisées: (i) à base de DMF et l'autre (ii) à du mélange de DMF+DMSO est réalisée par la méthode de *jurin*, qui consiste exploiter la remontée du solvant dans un tube capillaire [164] :

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta}$$

ρ : masse volumique

r : le rayon de tube .

h : la hauteur de remontée du liquide.

g : constant de gravité

Le rayon du tube capillaire utilisé est $r=0.223\text{mm}$

Les valeurs de la tension superficielle et de la viscosité dynamique obtenues pour les deux solutions sont rapportées dans le **Tableau. III.1.**

Solvants	DMF	DMF+DMSO
Tension Superficielle (mNm ⁻¹)	34,7	41,8
Viscosité (mPaS) [165]	3,59	4,52

Tableaux.III .1: Valeurs de la Tension Superficielle et la Viscosité du Solution

Dans le la littérature, il a été signalé que les tensions de surface des solvants DMF et DMF+DMSO sont respectivement de **37** et **43 mNm⁻¹** [166], ce qui montre l'excellent accord avec nos résultats. Les valeurs de la viscosité sont tirées des résultats obtenus par Ahmadian-Yazdi et al [165]. Selon ces valeurs, on remarque aussi que la viscosité et la tension superficielle des solutions à base de mélange DMF+DMSO sont plus grandes que celles de la solution à base de DMF seul. Par conséquent, la force résistive (contrainte tangentielle) lors de l'utilisation d'un mélange de DMF et DMSO sera plus grande et la solution se propage plus difficilement sur la surface du substrat par rapport à une solution composée uniquement de DMF.

III. 2. Mesures des épaisseurs des couches :

L'épaisseur (d) d'un film mince est un paramètre très important et influent sur ses propriétés et se répercute sur la fabrication des composés Photovoltaïques et optoélectroniques dont il peut être contrôlé par la vitesse de la centrifugation lors du dépôt (vitesse de rotation de spin-coating). Dans notre travail, nous avons préparé plusieurs couches minces du matériau CH₃NH₃PbI₃ en utilisant le même volume de la solution pérovskite qui a été étalée sur des substrats en verre sous des vitesses de rotation différentes et un temps de rotation fixe (40 s). Par observation visuelle, les couches déposées apparaissent homogènes, de couleur noir et couvrent toutes les surfaces des substrats. Les résultats de l'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation pour les deux séries sont montrés dans **la Figure III.1**.

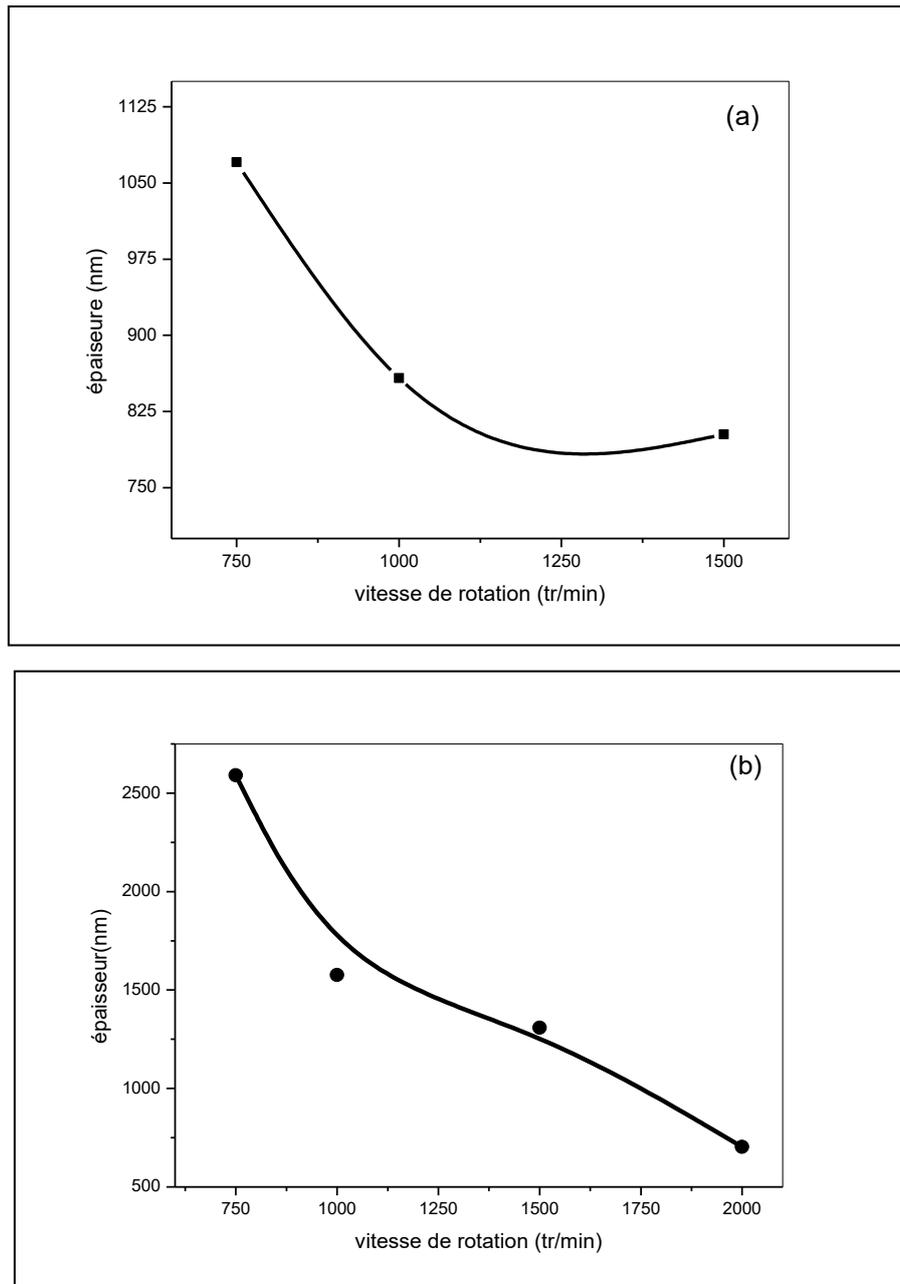


Figure. III.1 : Variation de l'épaisseur de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées à différentes vitesses de rotation ; a) DMF, b) DMF+DMSO.

Etant donné que la variation de la vitesse de rotation est proportionnelle à l'influence de la force centrifuge, la diminution de l'épaisseur des couches avec l'élévation de la vitesse de rotation est particulièrement évidente dans ce type de technique (spin-coating). La valeur de l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres dont elle diminue de **1070.33 nm** jusqu'à **802.66 nm** lorsque la vitesse de rotation a augmenté de 750 à 1500 tr/min pour les couches déposées en utilisant DMF comme solvant. Par contre, la variation de l'épaisseur dans le cas du mélange de DMF et DMSO passe de **2591.33 nm** à **703.33 nm**

pour une augmentation de la vitesse de 750 à 2000 tr/mn. L'augmentation de la vitesse de rotation du substrat a conduit à une réduction de l'épaisseur du film, ce qui peut être expliqué par l'effet de la force centrifuge sur le film liquide (gel) qui devient plus important. D'autre part, une grande viscosité de la solution diminue la mobilité et la formation des cristallites pendant la rotation.

III .3 Caractérisation structurales des films :

III.3 .1 La Spectroscopie DRX:

La caractérisation structurale des couches minces pérovskites a été obtenue par diffraction des rayons X (DRX), en incidence rasante pendant 1h30 ; dans une gamme de mesure de 2θ de 10° à 60° . La **Figure III. 1** représente les spectres DRX des échantillons de CH₃NH₃PbI₃ déposés sous différentes vitesses de rotation tout en fixant le temps de rotation à 40 s. Les diffractogrammes **a)** et **b)** relatifs aux solvants DMF et (DMF + DMSO) respectivement.

- L'analyse de ces spectres révèle l'apparition de trois pics intenses situés à $2\theta = 14.12^\circ$, 28.42° , 31.85° correspondant aux plans du réseau (110), (220) et (310), respectivement dans les deux cas, ainsi que l'émergence d'autres pics plus faibles, situés à $2\theta = 20.03^\circ$, 24.27° , 40.59° , 43.16° et $50,25^\circ$ qui sont assignés respectivement aux plans (200), (202), (224), (330) et (404). Tous les pics sont attribués à la structure pérovskite poly cristalline tetragonale, avec une forte orientation préférentielle selon le plan (110) qui diffracte à $2\theta = 14.12^\circ$ avec une forte intensité [167–170]. L'absence du pic localisé à $12,65^\circ$, affecté au pic de diffraction (001) de PbI₂, indique le haut niveau de pureté de la phase pérovskite réalisée [171]. Il n'y a pas de différence notable entre les spectres des films préparés avec les différents solvants sauf que les intensités des pics du matériau obtenu avec les solutions mixtes (DMF+DMSO) sont plus intenses. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'épaisseur des films. De plus, une légère réduction dans les intensités des pics avec l'augmentation de la vitesse de rotation est observée également en raison de la réduction des épaisseurs des films. On note que les films sont de bonne cristallinité vu la finesse des pics.

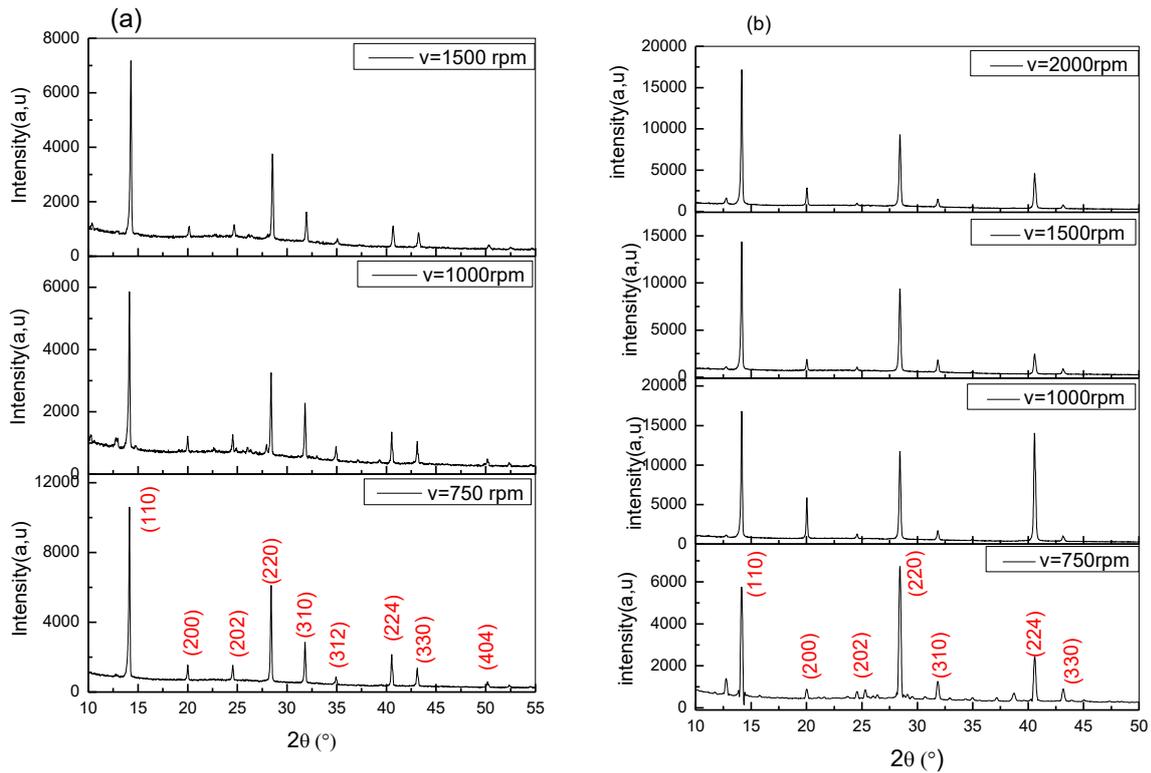


Figure III.1: Spectres DRX des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée par spin coating ,
 (a) : le solvant DMF , (b) : le solvant DMF+DMSO.

Nous notons également, qu’avec l’élévation de la vitesse de rotation les intensités de l’ensemble des pics diminuent et leurs largeurs à mi-hauteurs (FWHM) deviennent relativement, plus larges. Du point de vue cristallographique, on peut suggérer que la taille des cristallites et l’épaisseur des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés sur des substrats en verre, deviennent plus faibles à grande vitesse de rotation dû à la faible quantité de la matière qui reste sur le substrat. D’autre part, on remarque un faible décalage des pics avec l’augmentation de la vitesse de rotation, ce qui confirme l’apparition des déformations et dans les réseaux cristallins des films déposés. Plusieurs auteurs ont rapporté le même résultat [172], [173], [174].

Nous avons exploité ces spectres pour déterminer certains paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, la distance inter-réticulaire $d(hkl)$, la taille des cristallites D et la déformation ϵ .

❖ Détermination des paramètres de maille :

Comme la structure de la couche CH₃NH₃PbI₃ est tétragonale, nous avons utilisé les relations de Bragg (II.4) et la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ (II.5) et pour calculer les paramètres de maille a et c ; tels que $a=b \neq c$. Le **Tableau III.2** regroupe les valeurs obtenues pour les deux séries A (DMF) et B (DMF+DMSO) ; Ces valeurs sont caractéristiques de ce matériau, elles sont presque identiques à celles trouvées par d'autres chercheurs.

	Vitesse de rotation (tr/min)	Présent travail Paramètres de mailles			Autres chercheurs	Réf.
		d(A°)	a(A°)	c(A°)		
DMF	750	6.255	8.847	12.518	a=8.88(Å),c=12.65(Å)	[175]
	1000	6.269	8.866	12.538	a=8,96 (Å) ,c= 12,68Å	[176]
	1500	6.203	8.773	12.407	a=8,88 (Å) ,c=12,67Å	[177]
DMF+DMSO	750	6.2807	8.861	12.532	a=8,87(Å),c=12,67(Å)	[178-183]
	1000	6.260	8.853	12.520		
	1500	6.255	8.847	12.511		
	2000	6.251	8.841	12.503		

Tableau III.2 : Paramètres de mailles des couches Pérovskites réalisées sous différentes vitesses de rotation.

Comme il est montré dans le **Tableau.III.2**. On remarque qu'il y a une petite différence dans les paramètres de maille par rapport aux résultats d'autre chercheurs comme cités ci-dessus. Ces différences peuvent être traduites par l'effet des contraintes sur la couche pérovskite.

❖ Taille des cristallites et déformation :

La taille moyenne des cristallites des couches a été calculée à partir de la relation de Hall-Williamson (Eq. II.5), nous avons tracé la courbe $\beta \cos(\theta) = f(4\sin \theta)$. La **Figure III.2** représente la méthode de calcul de la taille des cristallites D et la déformation ϵ . A partir de l'intersection de la courbe $\beta \cos(\theta)$ avec l'axe des (Y), nous avons obtenu D , alors que la déformation ϵ est déduite de la pente.

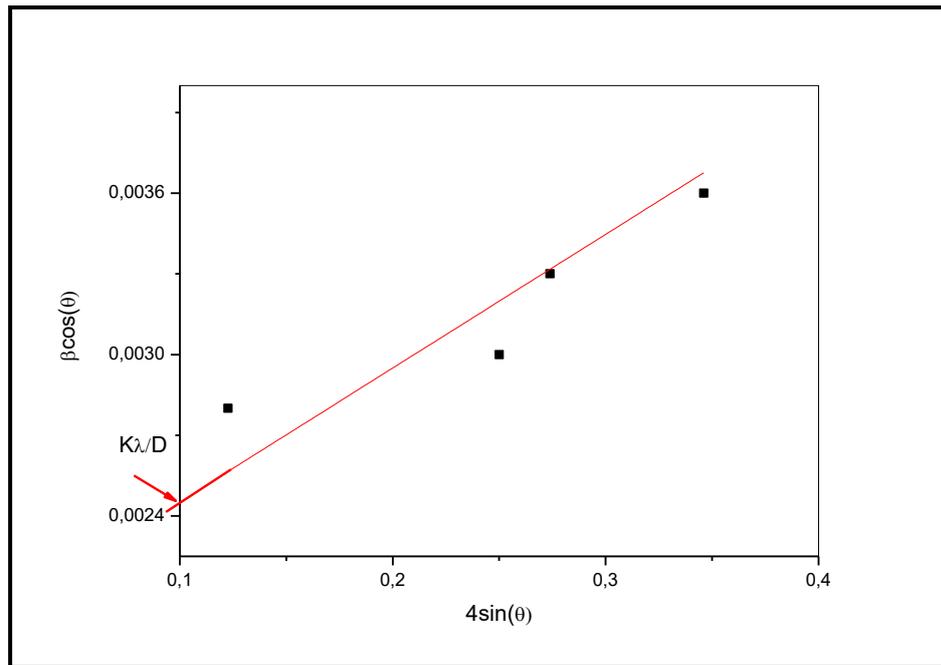


Figure III.2 : Courbe $\beta \cos(\theta) = f(4 \sin \theta)$ pour la détermination de D et ε .

La Figure III.3 présente les variations de la taille des cristallites et des contraintes en fonction de la vitesse de rotation pour les couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées. Comme indiqué, la taille des cristallites et la déformation sont réduites avec la vitesse de rotation comme conséquence de la force centrifuge. Une vitesse de rotation élevée conduit à la production de cristallites de petites tailles par contre les autres sont éjectées à l'extérieur du substrat par centrifugation. L'utilisation de DMF conduit à la formation d'un matériau avec de gros cristallites très stressés. L'effet de la vitesse de rotation sur la taille et la déformation des cristallites peut être indirectement lié à la réduction des épaisseurs du film. D'autre part, l'effet de la nature du solvant peut être attribué à la différence dans le processus impliqué pendant la formation du film car les solvants n'ont pas les mêmes propriétés thermo physiques telles que la température d'ébullition, la pression de vapeur et la viscosité. Il est également possible qu'une solution avec une plus grande viscosité puisse entraver la mobilité des espèces et par conséquent limiter la formation de cristallites.

En revanche, la diminution de la taille des cristallites est due probablement à l'augmentation de la densité des joints de grains qui peuvent être présents dans le réseau du matériau en créant ainsi à vitesse de rotation élevée, un film pérovskite faiblement déformé comme montré sur les figures (a) et (b) de III.3.

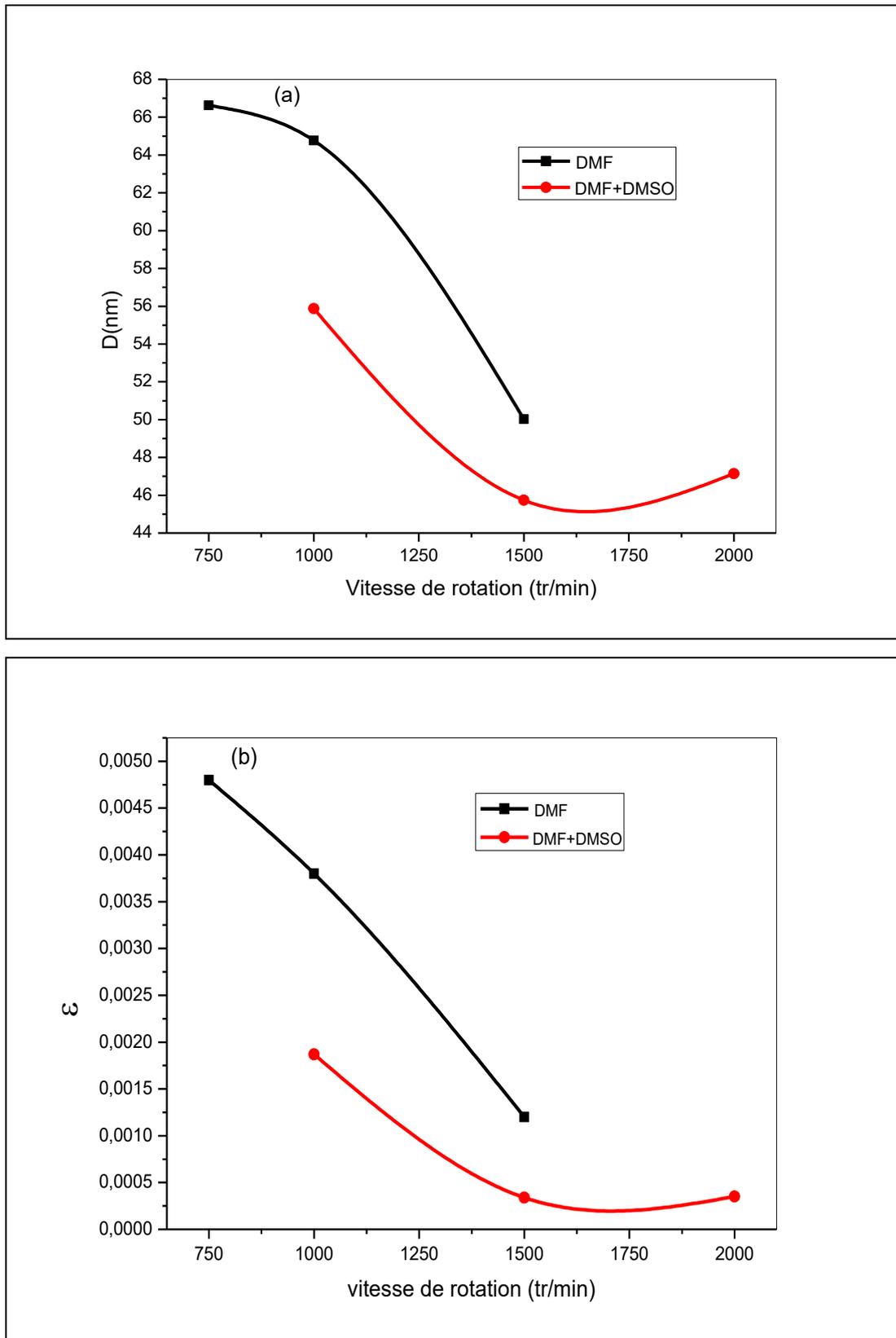
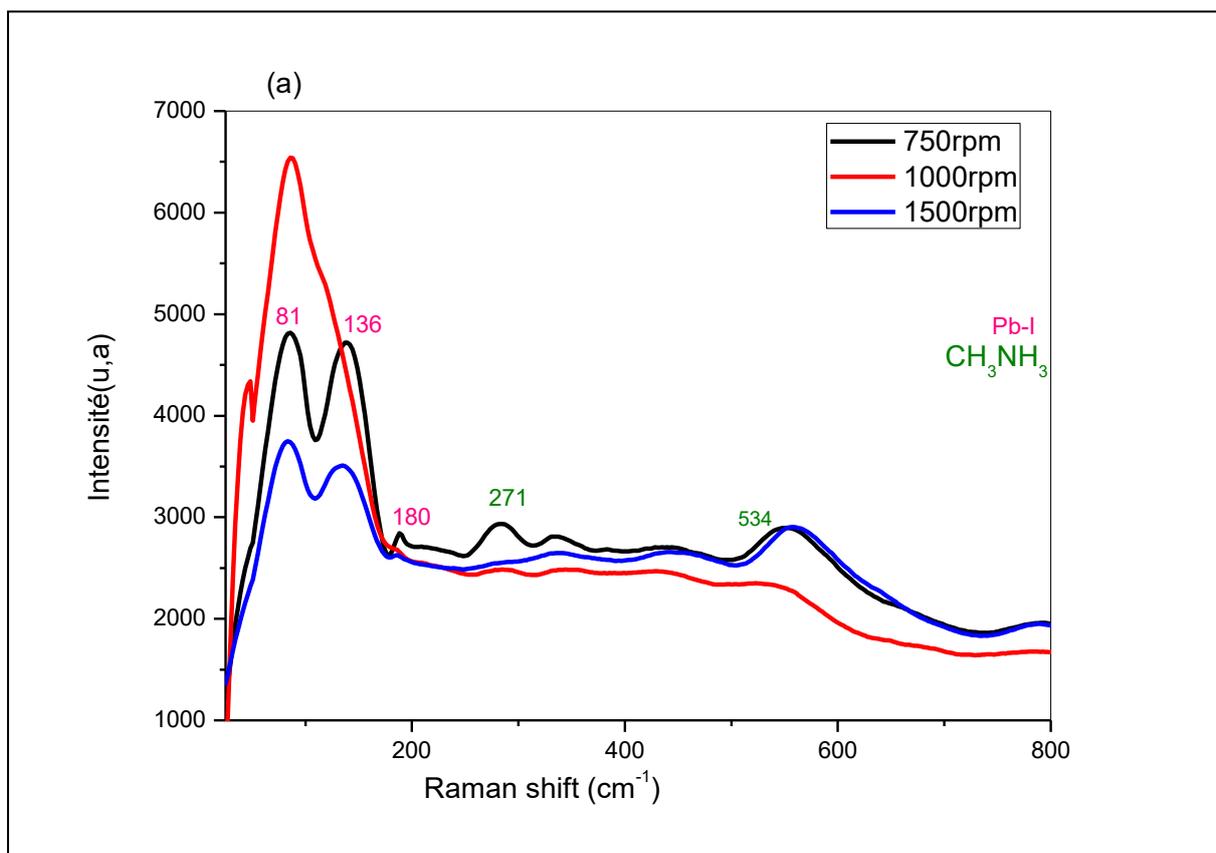


Figure. III. 3 : Variation de D (a) et ϵ (b) des films préparés en différentes vitesses de rotation et différents solvants.

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie Raman :

Pour confirmer la formation de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, nous avons analysé, plus en détail, les films par spectroscopie Raman car elle est très sensible pour identification des phases. La Figure III.4 représente les spectres Raman de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparés. Comme le montre les figures 4a et 4b, les spectres Raman sont composés de différentes bandes. On note que l'étude structurale, spectroscopie Raman, des couches minces pérovskite est encore un sujet à débat ouvert; il n'y a pas encore d'affectation unanime aux bandes obtenues dans les spectres Raman. Les pics situés à 45, 81, 136 et 180 cm^{-1} proviennent de la vibration de liaison Pb-I, qui sont les modes caractéristiques du cristal de pérovskite structure. Plusieurs auteurs ont attribué ces faibles nombres d'onde pics aux modes de la cage inorganique dans le cristal de pérovskite [184-187]. Cependant, les larges pics situés à 271 et 534 cm^{-1} sont affectés aux composants organiques de la pérovskite; ils proviennent des modes de torsion du cation méthylammonium [186]. La bande principale bien définie à 85 cm^{-1} pour les différents échantillons implique leur bonne cristallinité, ce qui est compatible avec l'analyse DRX. La différence des intensités peut être due à la différence des épaisseurs des films.



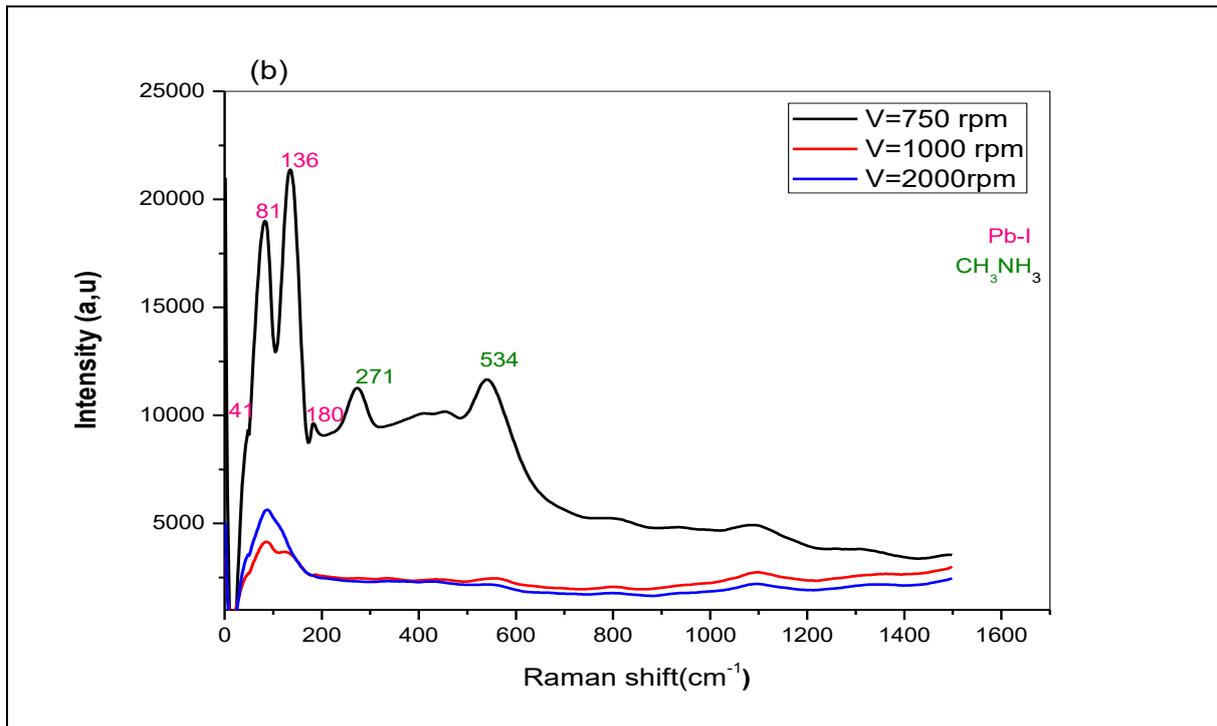


Figure III.4 : Les spectres Raman de CH₃NH₃PbI₃ préparé avec différentes vitesses de rotation pour les deux solvants :a) DMF, b) DMF+DMSO.

III. 4. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB):

La **Figure III.5** présente les images MEB des surfaces des films pérovskite déposés sur des substrats de verre avec différentes vitesses de rotation et pour différents solvants. La première observation, à l'œil nu, montre que les films CH₃NH₃PbI₃ obtenus sont répartis de manière continue sur toutes les surfaces des substrats. En revanche, l'analyse des surfaces par microscopie à balayage montre qu'ils présentent un aspect poreux et discontinu avec des morphologies particulières qui varient en fonction de la vitesse de rotation utilisée. Cette observation a été soulevée par d'autres chercheurs [188,189]. Comme le montre la **Figure III. 5 a**, la surface du film préparé avec le solvant DMF et la vitesse de rotation 1000 tr / min est composée d'une structure en "fleur" avec une taille variable. Chaque fleur est composée de grain densément réparti. Lorsqu'on augmente la vitesse l'aspect de la structure des films change de manière significative, il devient en forme amidonné, composé des fibres allongées ou fils. Comme montré dans la **Figure III. 5.b** chaque fibre est composée de grains plus petits. On observe également sur la **Figure III. 5.(c,d)** que la même structure étirée est obtenue lorsque la solution est préparée avec un mélange de DMF et DMSO. La taille moyenne d'un cristal de CH₃NH₃PbI₃ est d'environ 150 à 500 nm. Dans la technique de dépôt par spin coating, la viscosité de la solution joue un rôle fondamental dans la formation et

Chapitre III : Résultats et Discussions des couches de CH₃NH₃PbI₃

l'épaisseur du film obtenu. Pendant la formation du film, la dynamique de la solution est soumise à deux forces opposées et concurrentielles : une force centrifuge dépendant linéairement de la masse et de la vitesse au carré ($m.v^2/r$) et une résultante de force résistive composée d'une part, de la force visqueuse ($\mu dv/dr$), et d'autre part de la tension de surface proportionnel au coefficient σ .

avec μ et σ présentent les deux coefficients : viscosité dynamique du solvant et tension de surface respectivement.

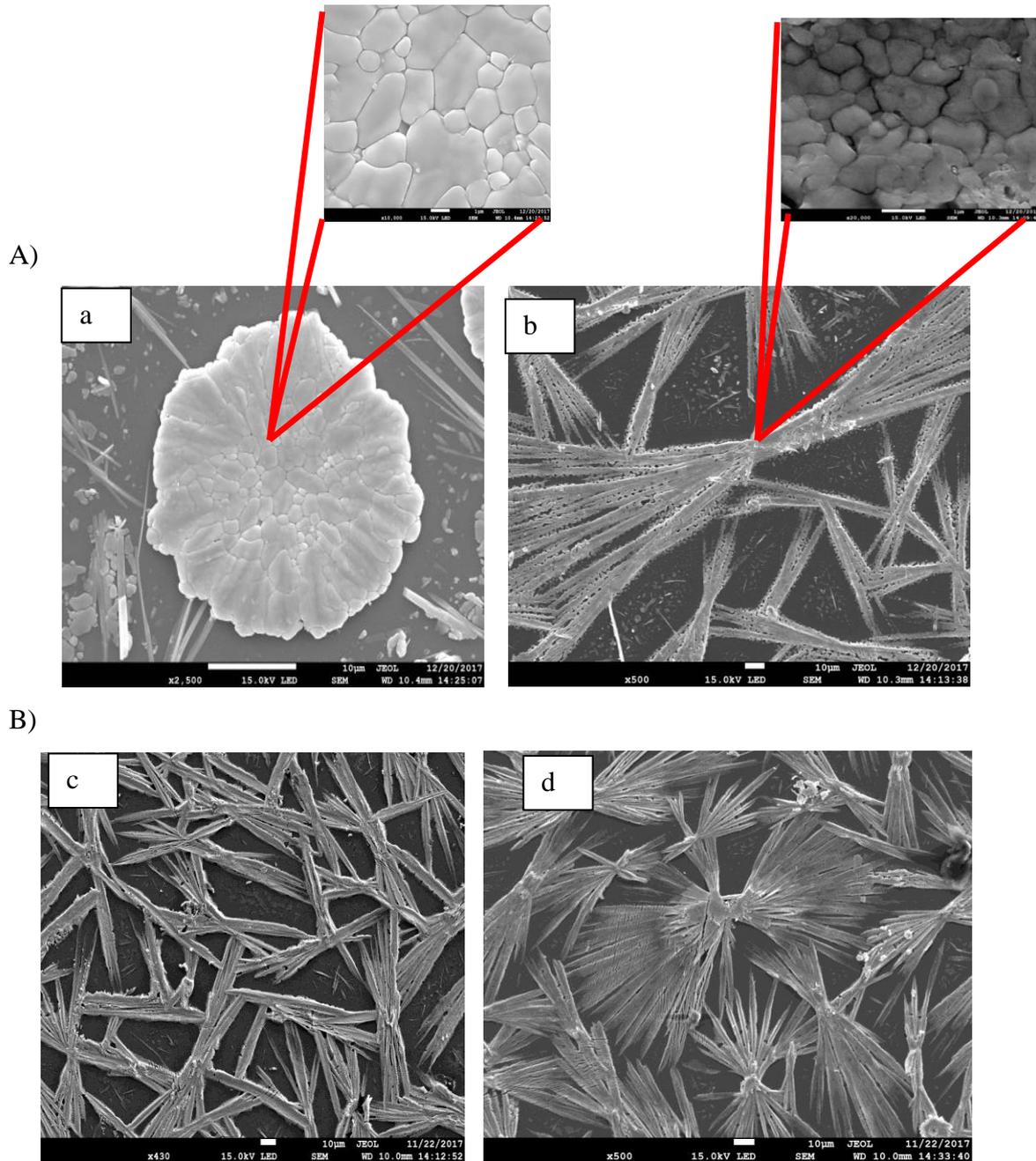
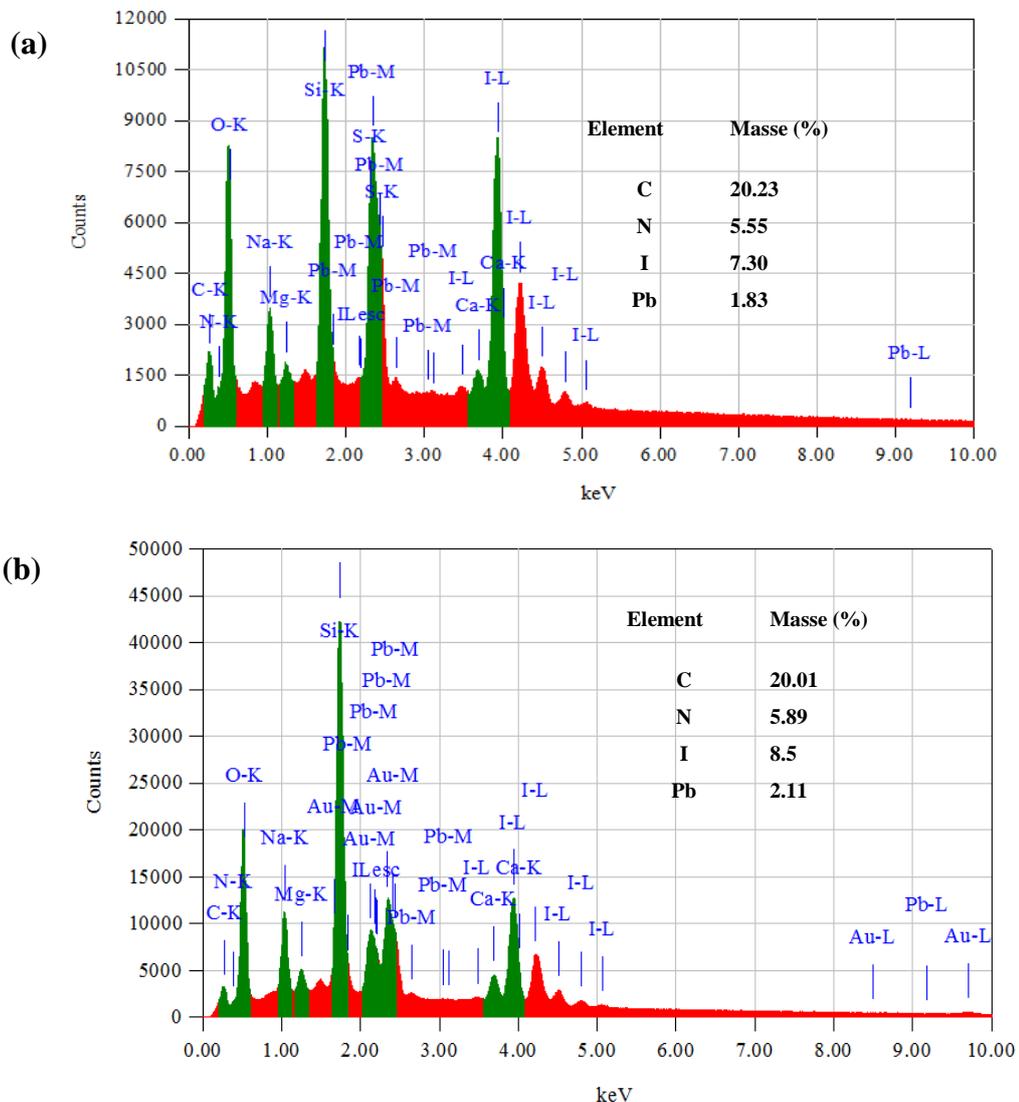


Figure III.5 : Images MEB des films de CH₃NH₃PbI₃ préparé a1000 et 1500tr/min et solvants : A) DMF, B) DMF+DMSO.

❖ La composition du film

Afin de confirmer la composition des films, nous avons eu recours à l'analyse par EDX qui fait partie du MEB. Sur la Figure.III.6 (a-c), nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des films CH₃NH₃PbI₃ déposés par spin coating à différentes vitesses de rotation et pour le DMF et la Figure.III.7 (a-c) pour le mélange de DMF+DMSO.

Les spectres EDX des couches élaborées soit à différentes vitesses ou à différents solvants montrent la présence des éléments constituant le matériau Pérovskite CH₃NH₃PbI₃, en l'occurrence, Pb, I, N et C avec des intensités différentes. Nous signalons que les éléments chimiques détectés tels que (Mg, Na, Ca et Si) sont ceux du substrat.



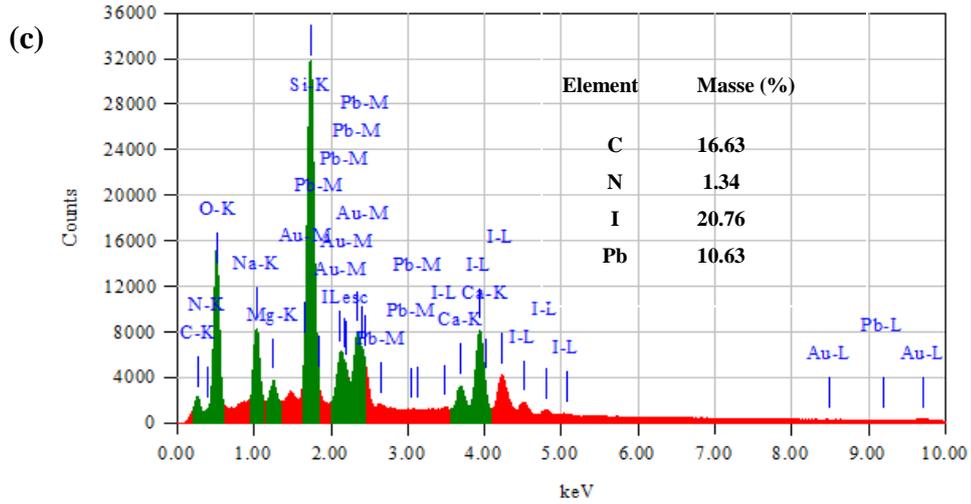
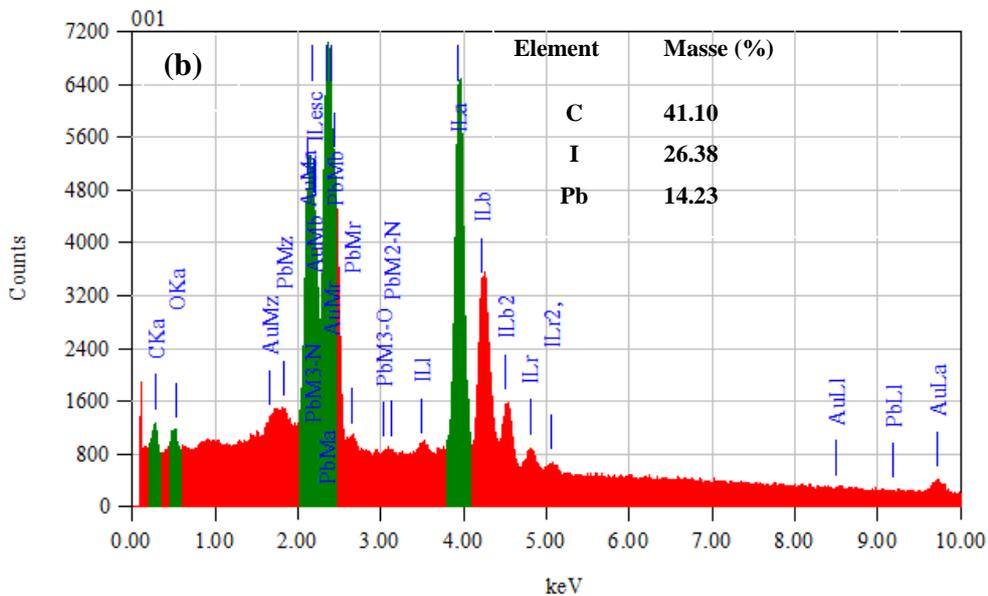
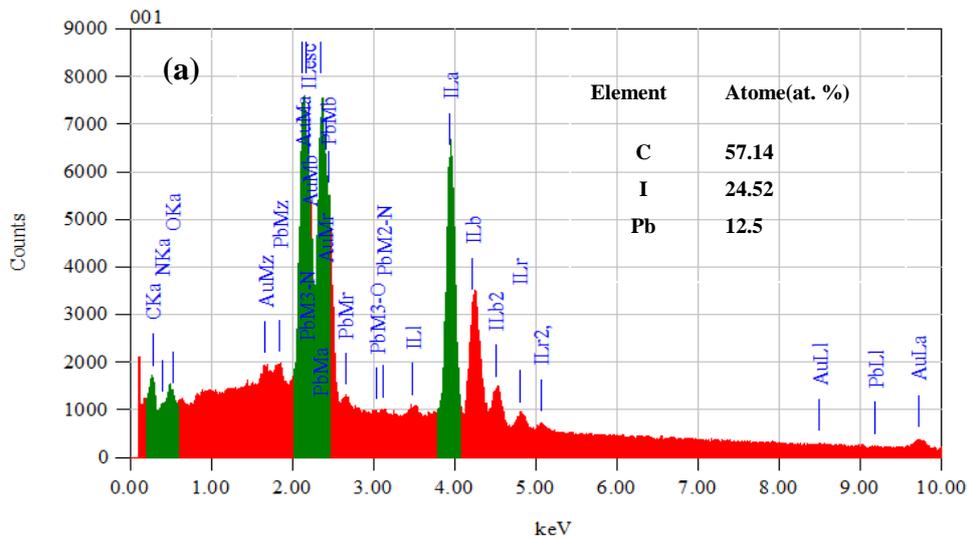


Figure.III.6 : Spectres EDX des couches minces de CH₃NH₃PbI₃ préparées avec DMF par spin coating à différentes vitesses de dépôt : (a) 750 tr/min, (b) 1000 tr/min et (c) 1500 tr/min



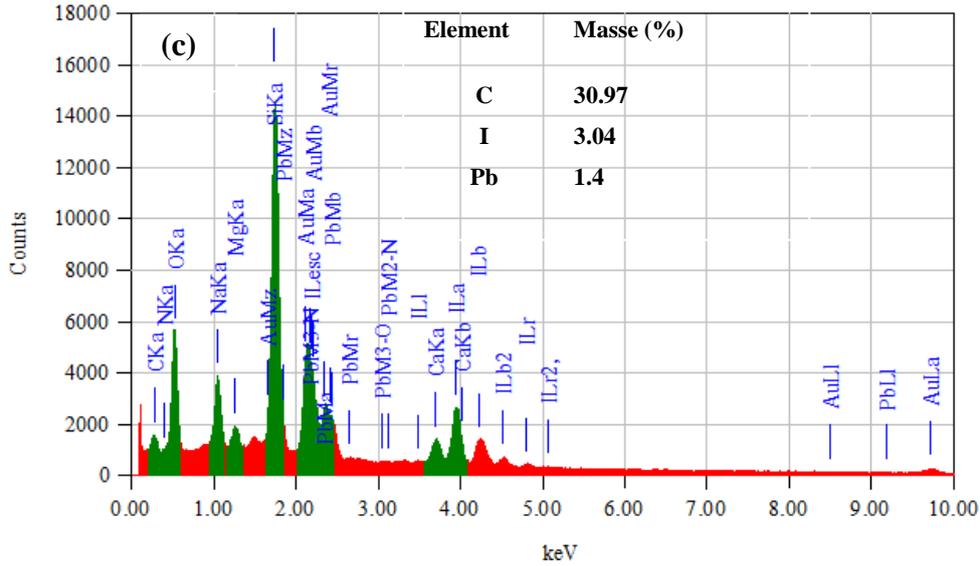


Figure.III.7 : Spectres EDX des couches minces de CH₃NH₃PbI₃ préparées avec DMF+DMSO par spin coating à différents vitesse de dépôt : (a) 1000 tr/min , (b) 1500 tr/min et (c) 2000tr/min.

Comme on peut le voir à partir de ces spectres, le pourcentage atomique de l'iode et du plomb augmente avec la vitesse de rotation. En général, ceci indique que les surfaces de nos films sont riches en iode et plomb et nous notons aussi la présence d'oxygène, carbone et silicium en grande quantité, l'oxygène peut provenir du substrat (SiO₂).

III. 5 Etude optique

Les caractérisations optiques ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV - visible.

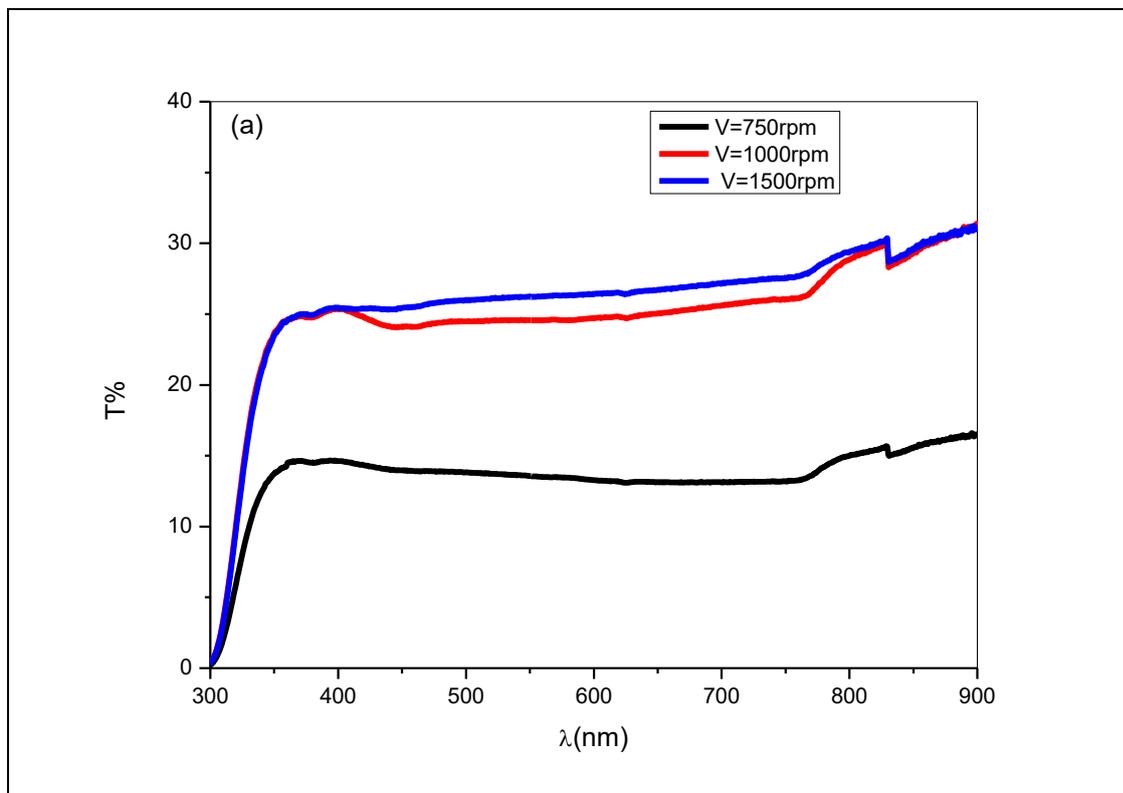
a) Spectres de la Transmittance optique :

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur la mesure du spectre de Transmittance optique dans le domaine UV visible. **Les Figures III.9 (a et b)** présentent les spectres de Transmittance des films pérovskites de CH₃NH₃PbI₃ déposés avec différentes vitesses de rotation et différents solvants pendant un temps de rotation fixe. Ces spectres montrent que la Transmittance maximale du film ne dépasse pas **35%** dans le visible, indiquant ainsi leur forte absorption. La valeur du coefficient d'absorption (α) est relativement élevée pour tous les films pérovskites, avec une valeur de l'ordre $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ obtenue, dans la région du proche ultraviolet, pour le film le plus épais réalisé avec 750 tr/min. On note que ce dernier a une bonne polycristallinité constitué de cristallites de tailles plus larges par rapport à celles des films préparés avec d'autres vitesses de rotation. C. Barugkin et al. [190] ont mentionné un

Chapitre III : Résultats et Discussions des couches de CH₃NH₃PbI₃

coefficient d'absorption α élevé et du même ordre que le notre. Ce résultat est très prometteur en faveur de l'application du matériau pérovskite CH₃NH₃PbI₃ comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires ainsi que dans d'autres applications photovoltaïques et optoélectroniques.

D'autre part, ces spectres révèlent que l'absorbance des couches diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation, ce qui peut être expliqué par la réduction de l'épaisseur. Nos résultats sur l'évolution de l'absorption sont en bon accord avec ceux des épaisseurs ainsi qu'avec ceux de l'analyse structurale.



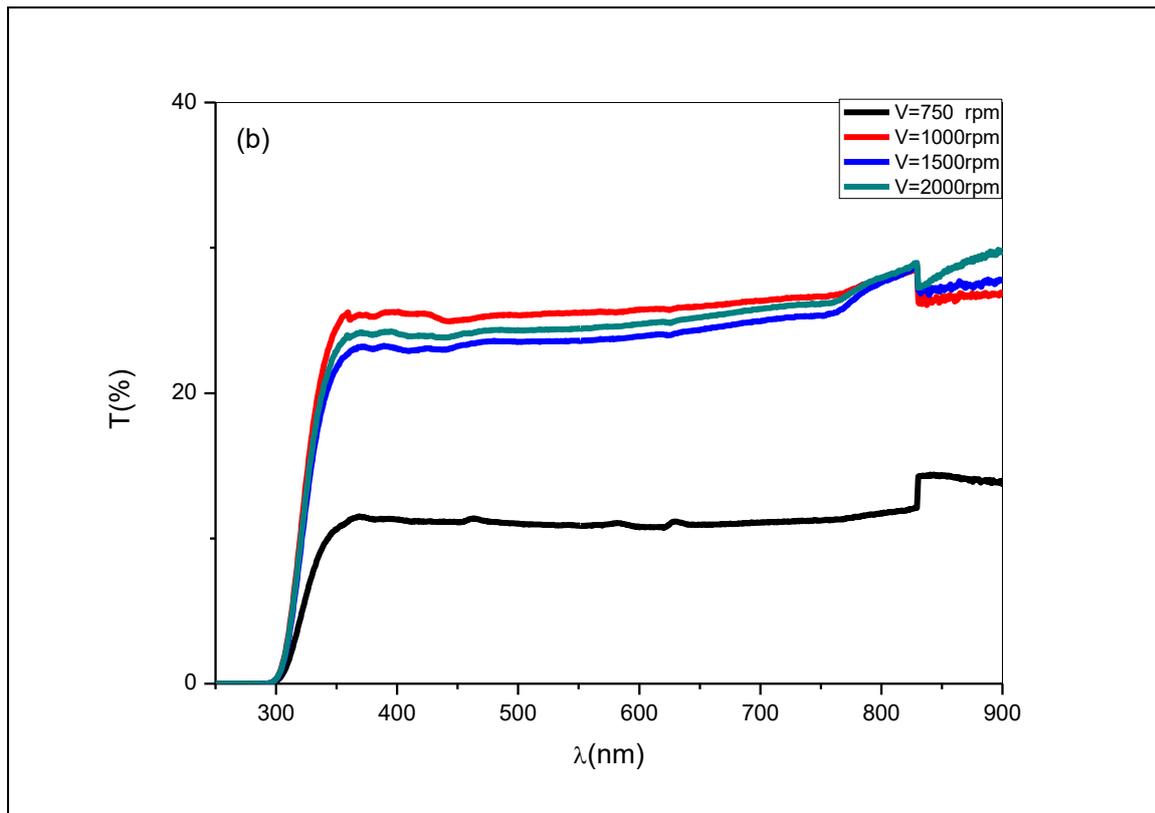


Figure III.9: Spectre de la Transmittance des films de pérovskite réalisés à différents solvants : a) DMF, b) mélange de DMF et DMSO.

En raison du fait que les films ne sont pas continus et contiennent une microporosité telle que déduite par des images MEB. La Transmittance du film préparé avec DMF et une vitesse de rotation de 750 tr/min présenté sur la **Figure III.10** est pris comme exemple révèle que les spectres de Transmittance sont composés de deux types d'absorption aux bords. Le bord d'absorption à une grande longueur d'onde autour de 750 nm est dû à l'absorption optique du film pérovskite; ce bord est exploité pour estimer la bande interdite et l'indice de réfraction du film. Cependant, le bord à basse longueur d'onde autour de 300 nm est dû à l'absorption du substrat de verre utilisé. Le plateau de Transmittance constant situé dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 750 nm est dû à la porosité du réseau du film. Plus la porosité est élevée, plus la transmittance est plus grande dans cette gamme. La valeur du plateau de Transmittance (en pourcentage) peut être considérée comme la valeur de la porosité.

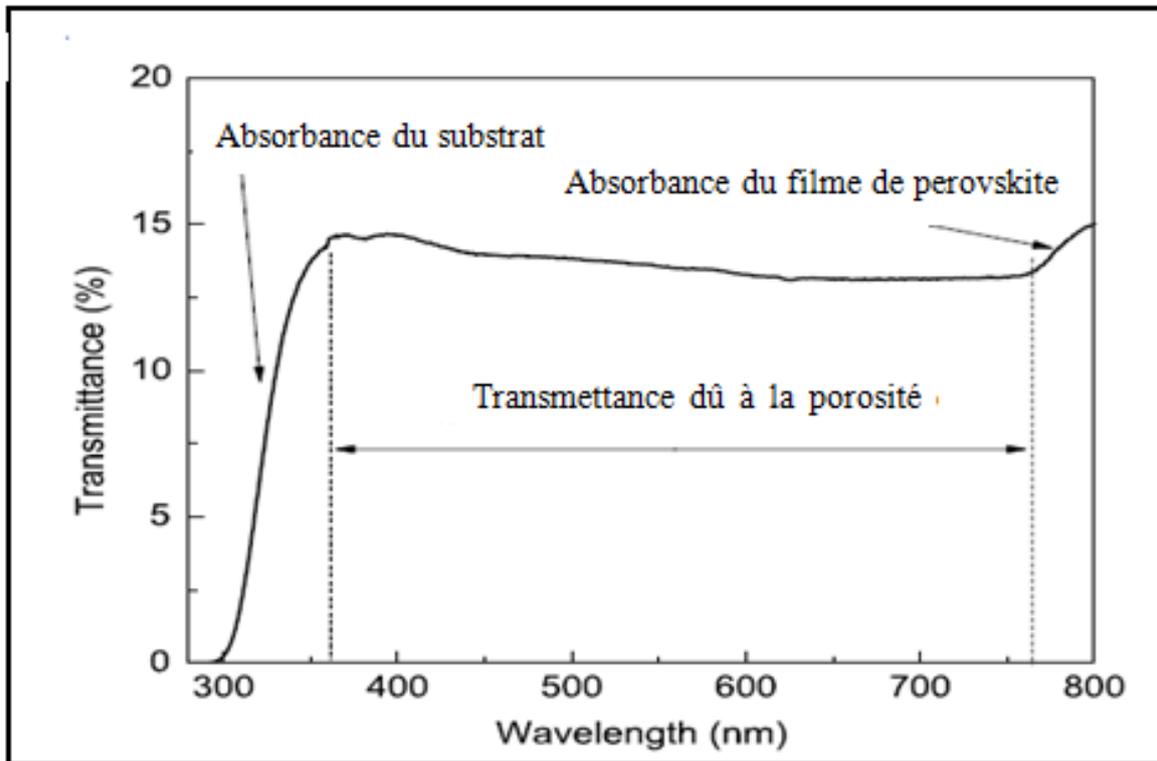


Figure III.10 : Effet de porosité sur la Transmittance spectres et différentes sources d'absorption.

b) Gap optique et énergie d'Urbach :

A partir des valeurs du coefficient d'absorption, on peut déduire la valeur du gap optique (E_g) et celle de l'énergie d'Urbach (E_{00}). La détermination de E_g est déduite à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. L'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses de la **Figure III.11** donne directement la valeur de E_g . Les valeurs de E_g et E_{00} sont rassemblées dans le **Tableau III.3**. Nous notons que la valeur de E_g du matériau pérovskite CH₃NH₃PbI₃ rapportée dans la littérature est égale à 1.54 eV [191, 192]. En fait, les défauts présents dans le réseau des films se manifestent par l'apparition des états continus près des bords de bandes. Ces états sont appelés désordre.

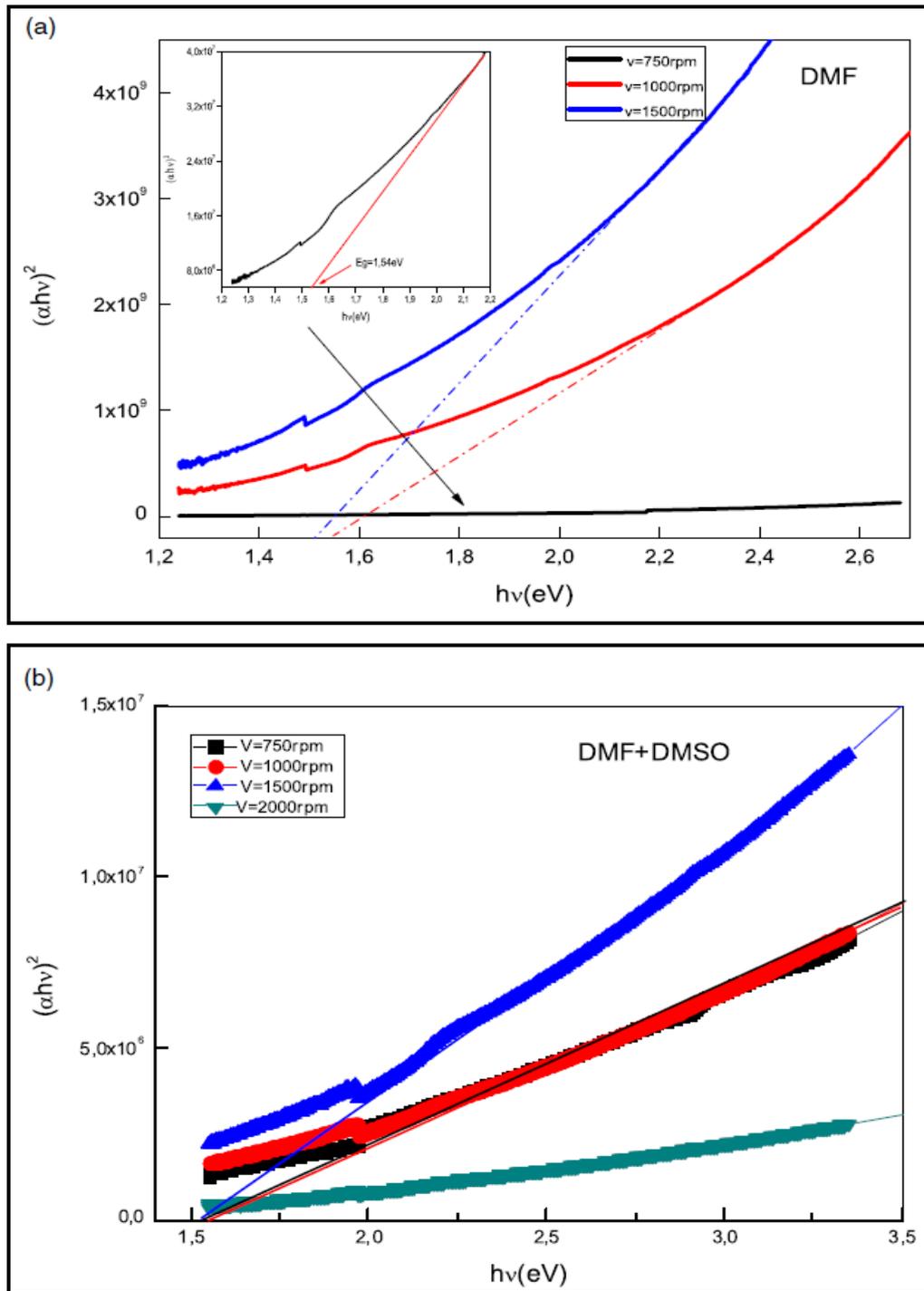


Figure III.11 variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour déterminer E_g pour des films préparés : a) DMF, b) DMF+DMSO.

	Vitesse de rotation (tr/min)	Gap optique (eV)	Energie d'Urbach (eV)
DMF	750	1.54	0,002
	1000	1.52	0,017
	1500	1.50	0,021
DMF+DMSO	750	1.57	0,007
	1000	1.56	0,025
	1500	1.54	0,028
	2000	1.52	0,031

Tableau III .3 : les valeurs de E_g et E_{00} pour des films de pérovskites déposée à différent vitesse de rotation pour les deux solvants

La valeur du gap optique E_g la plus élevée (**1,54 eV**) est obtenue pour le film déposée avec DMF comme solvant et de **1.57eV** pour celui préparé à partir du mélange des deux solvants (DMF+DMSO). Ces deux valeurs sont relatives aux échantillons déposés avec la vitesse de rotation la plus faible, soit **750 tr/min**. On remarque aussi que leurs énergies d'Urbach E_{00} sont les plus faibles dans les deux séries, ce qui a conduit à la formation des cristallites de plus larges tailles D comme montré précédemment dans la figure III.3. Autrement dit, la vitesse de rotation faible conduit à la formation d'un matériau pérovskite ayant un faible désordre.

Ces deux grandeurs varient de manière inverse avec l'augmentation de la vitesse de rotation, les allures des variations de ces deux grandeurs (E_g et E_{00}) sont rapportées dans **la Figure III. 12.** qui montre la variation de E_g et E_{00} en fonction de différentes vitesses de rotation pour les deux solvants utilisés. Comme illustré, la bande interdite E_g du film est légèrement réduite avec l'augmentation de la vitesse de rotation pour les deux solvants, ce qui est en bonne concordance avec celles des propriétés structurales et optiques. Cette variation est presque linéaire. Les films préparés avec un mélange de solvants avaient une bande interdite relativement plus grande. On peut conclure que la vitesse de rotation et la nature du solvant sont des paramètres influant sur les différentes propriétés des couches pérovskites élaborées et qu'ils peuvent être comme conditions opératoires de contrôle de ses propriétés.

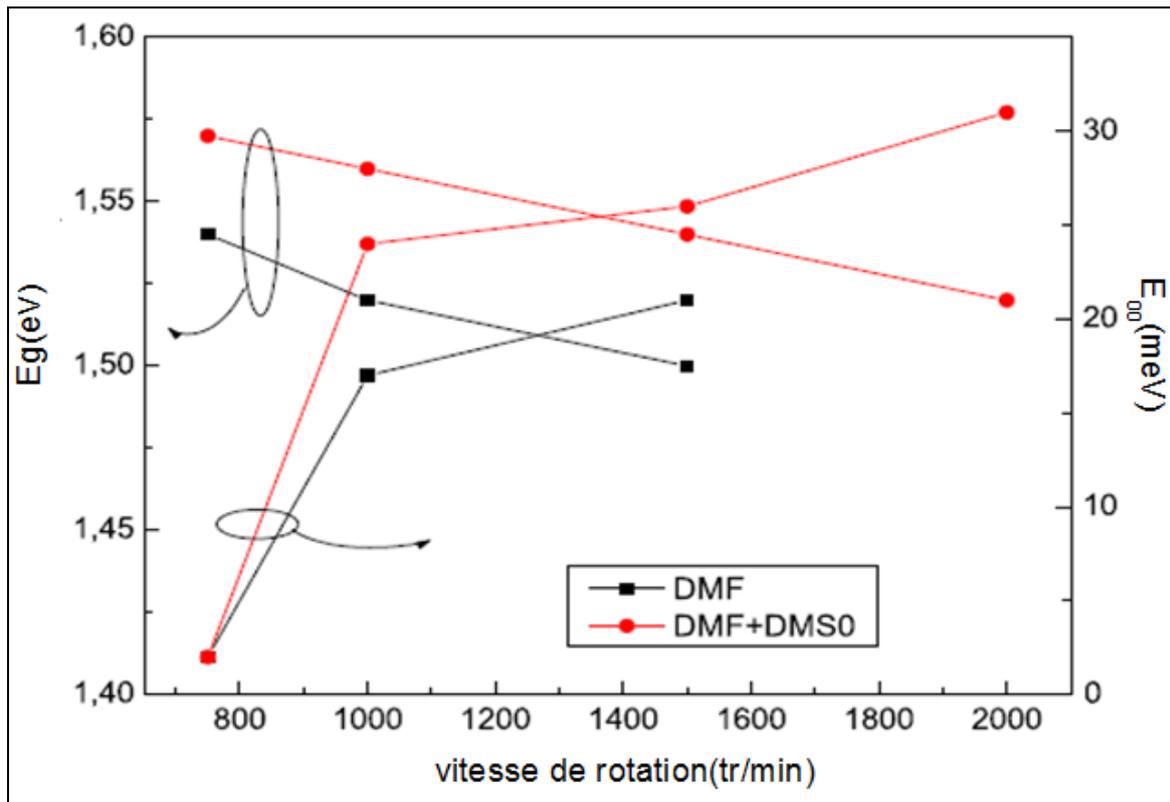


Figure. III.12: Variations des valeurs du E_g et E_{00} de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation et solvants.

En fait, les défauts présents dans le réseau des films se manifestent par l'apparition des états continus près des bords de bandes. Ces états sont appelés « états localisés » ou « désordre ». Le désordre est la largeur de bord de bande; c'est une signature de l'écart de la longueur et de l'angle de liaison par rapport à leur valeur standard dans la masse cristalline. Toute augmentation de cette queue de largeur de bande est accompagnée d'un rétrécissement optique de la bande interdite. Comme illustré sur la figure précédente l'augmentation de la vitesse de rotation provoque davantage la création de désordre dans le réseau du film.

La valeur du gap optique la plus élevée (1,54 eV) est trouvée pour le film formé sous une vitesse de rotation égale à 750 tr/min tandis que son énergie d'Urbach est la plus faible, ce qui a conduit à la formation des cristallites avec la plus large taille (170 nm) et cela par rapport aux autres films réalisés dans notre travail. Autrement dit, la vitesse de rotation faible est synonyme d'un désordre faible dans le cas de ce type de film pérovskite.

Ceci est cohérent avec l'augmentation de la porosité du film et la réduction de son indice de réfraction. La variation des valeurs de la porosité et de l'indice de réfraction de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparés à différentes vitesses de rotation et solvants est montrée dans la **Figure. III.13**.

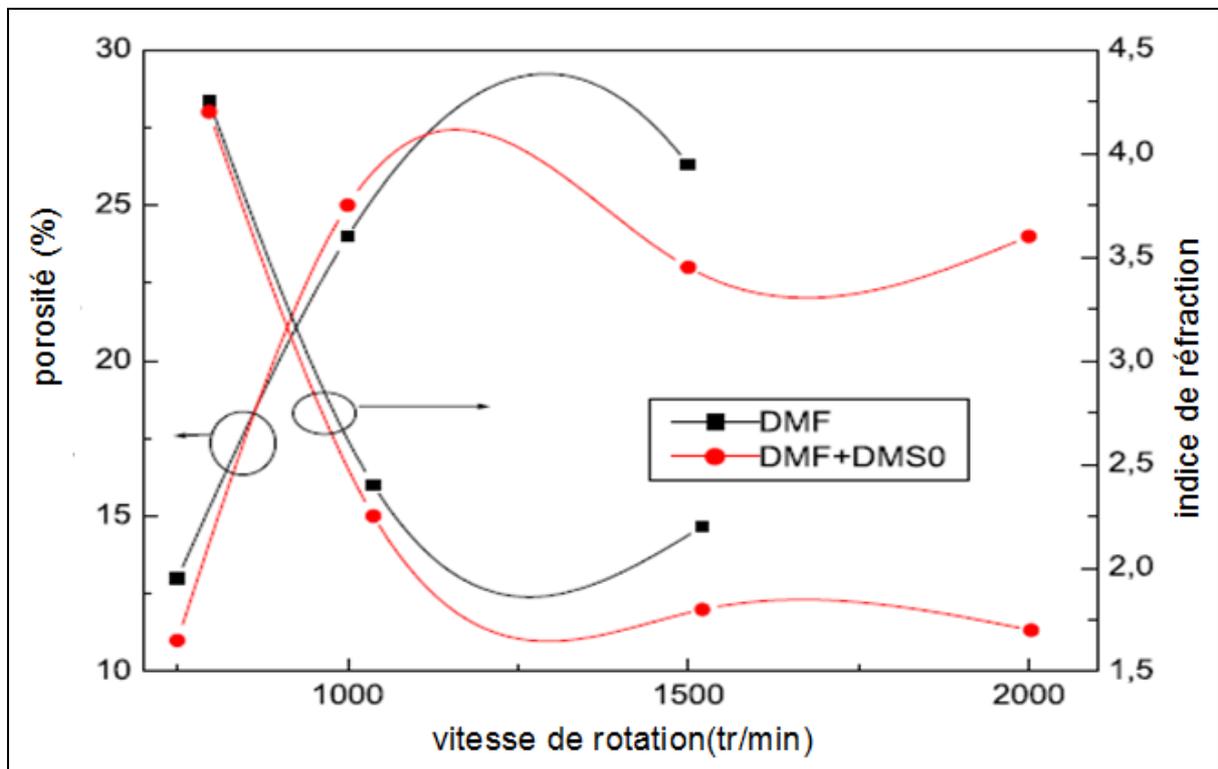


Figure. III.13. variations de la porosité et l'indice de réfraction pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation et solvants.

III. 6 Propriétés Morphologique :

❖ . Analyse des surfaces par Microscope à Force Atomique (AFM) :

Les images des films obtenues par microscope à force atomique (AFM) pour des couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées avec différentes vitesses de rotation sont illustrées sur la **Figure III.14 et III.15**. La rugosité de surface R_{ms} des différents échantillons est calculée à partir des images AFM en utilisant le logiciel "NanoRule". Les valeurs obtenues sont regroupées sur le **Tableau. III.3**. Nous remarquons que les surfaces des deux couches sont rugueuses et irrégulières, ceci est dû à la méthode même d'élaboration. En effet, la distribution de la solution sur le substrat est incontrôlable durant le dépôt par spin-coating

1) DMF :

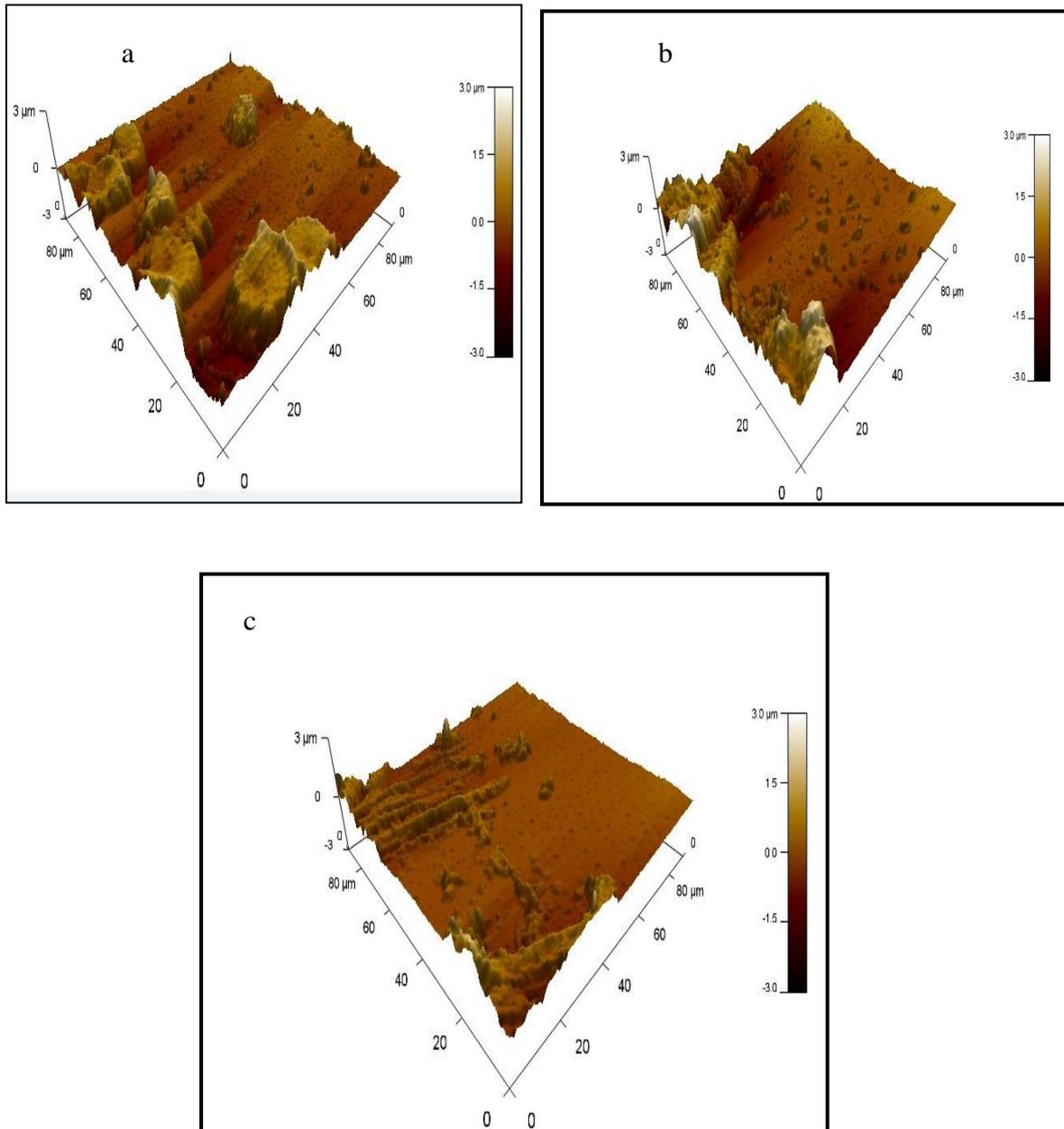


Figure. III.14. Image AFM en 3D pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation : a) 750 tr/min, b) 1000 tr/min, c) 1500 tr/min.

2) DMF+DMSO :

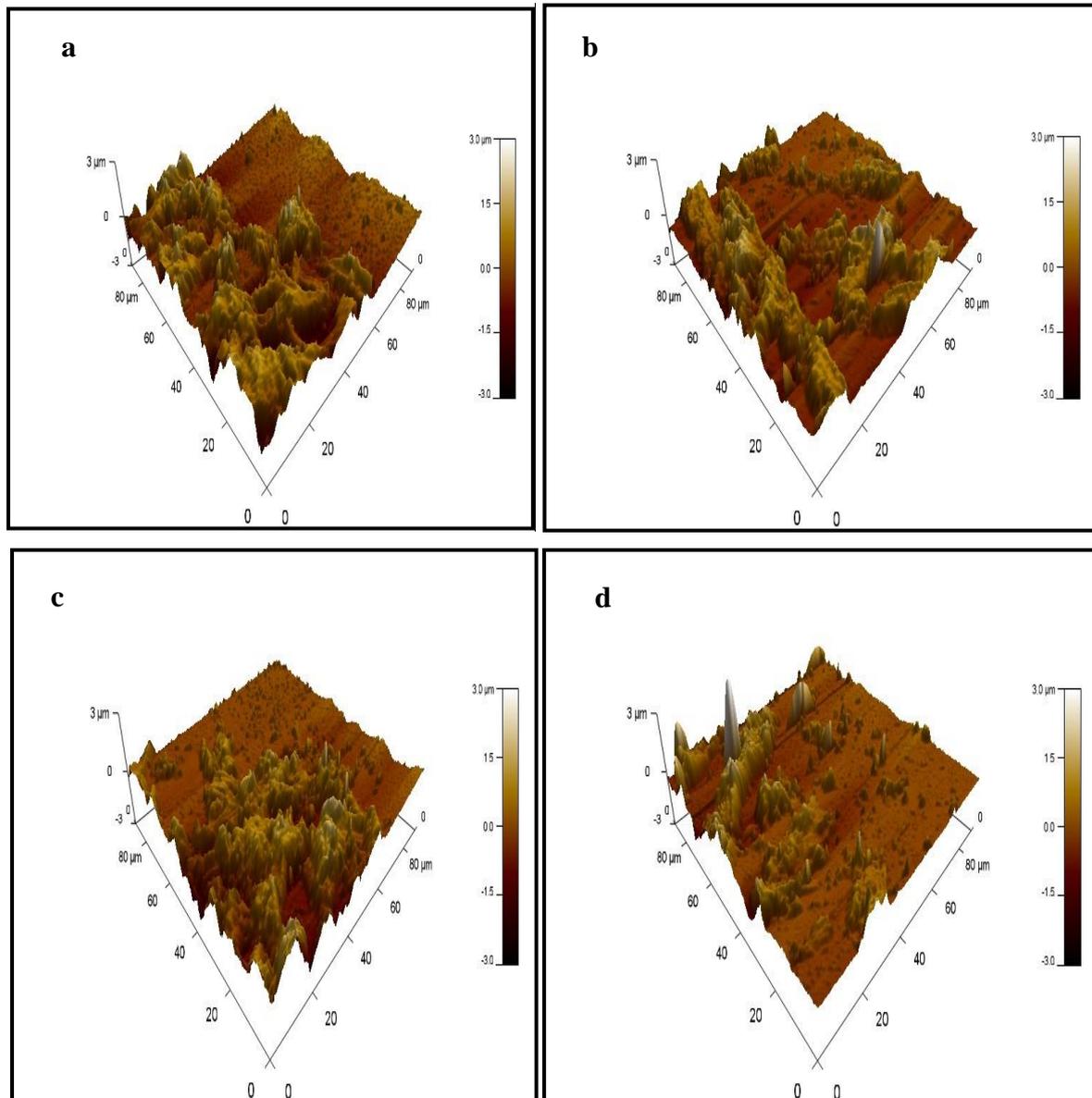


Figure. III.15 Image AFM en 3D pour des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en fonction de la vitesse de rotation : a) 750 tr/min ,b) 1000 tr/min, c) 1500 tr/min, d) 2000 tr/min.

Les images AFM montrent des amas de diamètre de l'ordre de 3 μm pour tous les films préparés. La comparaison des images AFM des films de DMF et DMF+DMSO montre que les amas semblent plus petits pour les couches préparées avec DMF que celles observées dans les images obtenues avec le mélange de solvant (DMF+DMSO), ceci est probablement la cause de l'effet de la viscosité de la solution.

Vitesse de rotation (tr/min)	DMF			DMF +DMSO			
	750	1000	1500	750	1000	1500	2000
La regusite (nm)	437.714	534.237	205.616	478.659	458.664	408.131	337.166

Tableau.III.4. Les Valeurs de la rugosité de surface des différents films de CH₃NH₃PbI₃ .

Il est tout à fait clair que l'état de surface des films préparé avec le DMF à une granularité inférieure à celle du DMF+DMSO, on plus de cela l'augmentation de vitesse de rotation conduit à une diminution de la rugosité des surfaces des films.

III. 7 Etude électriques:

❖ Mesures de la conductivité :

Les propriétés électriques des couches minces de CH₃NH₃PbI₃ sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi ces propriétés on cite la conductivité et la résistivité électrique.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension I(V) à températures ambiante ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires comme il a été mentionné dans le chapitre II. **La Figure III.16** montre la variation de l'intensité du courant (I) en fonction de la tension (V) à différentes vitesses de rotation.

D'abord, nous constatons que les courants mesurés sont très faibles, donc les couches préparées sont résistives. Ceci est dû probablement à la porosité des couches vu précédemment

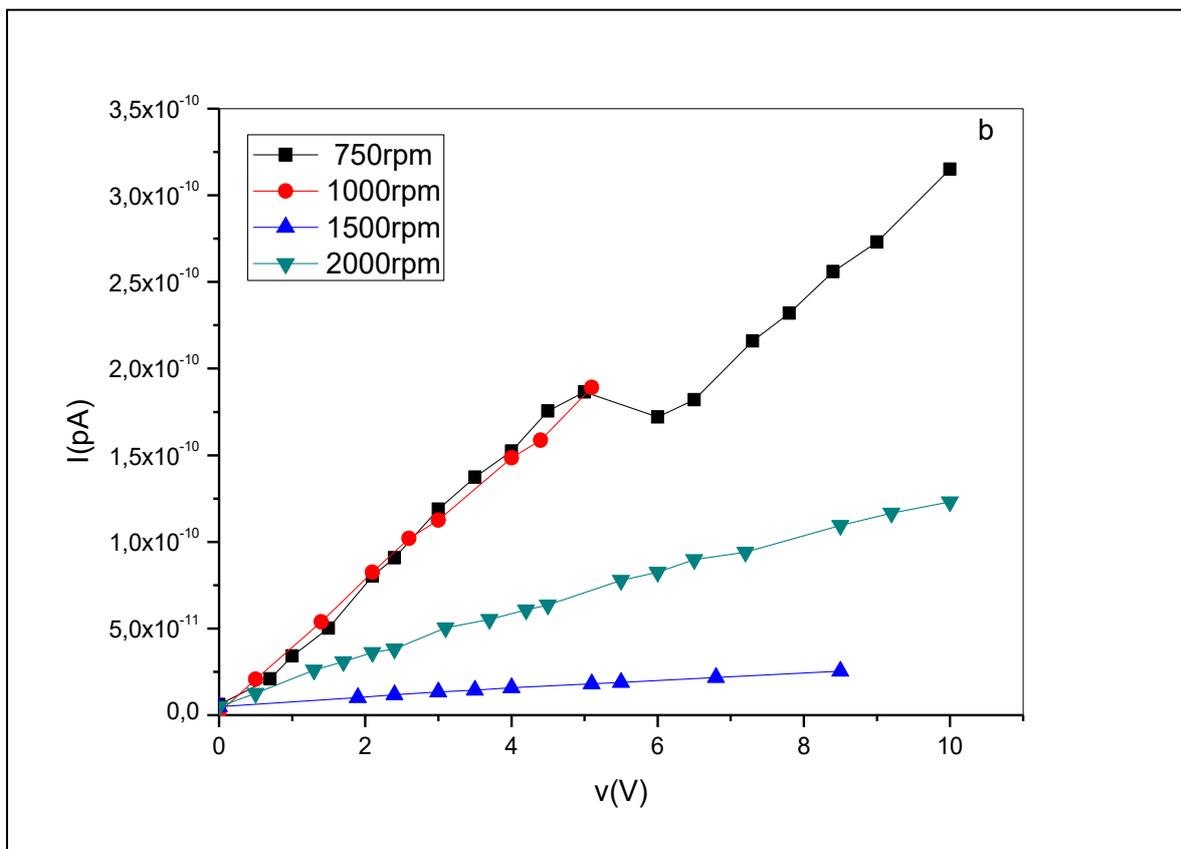
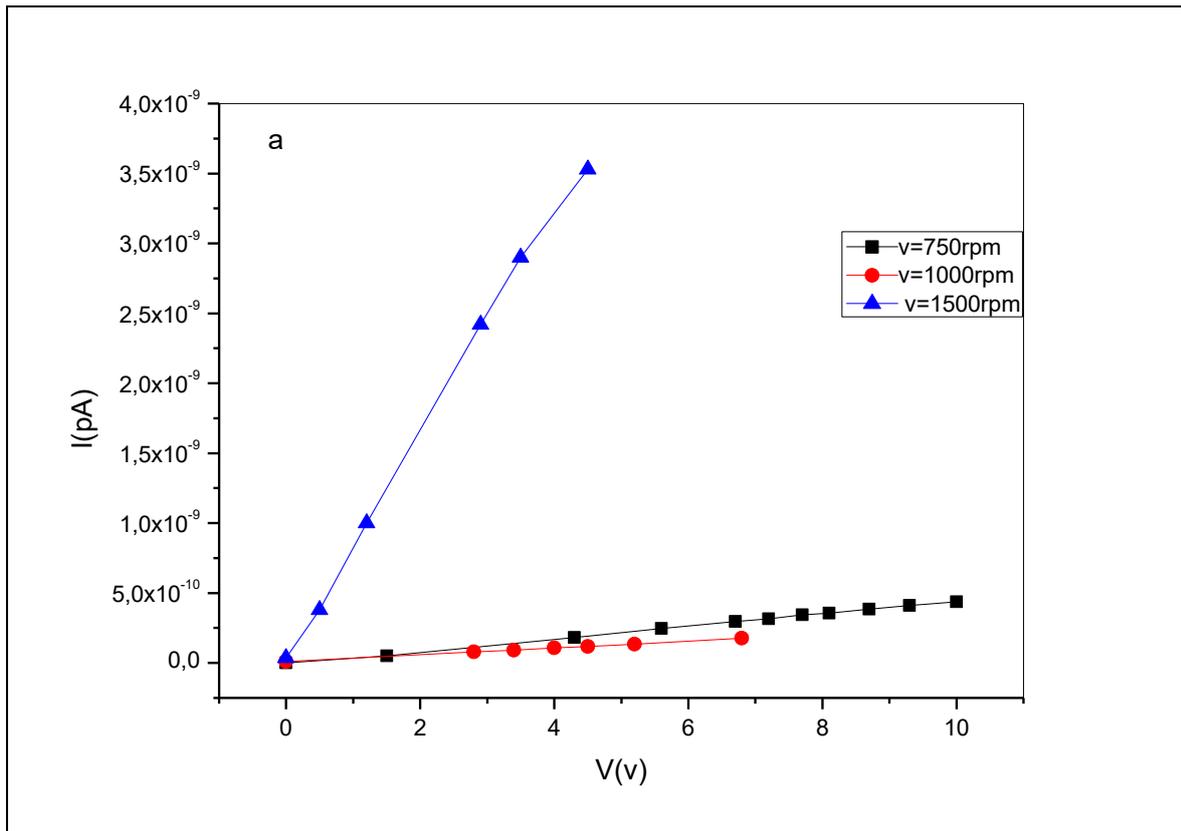


Figure III.16: Caractéristiques I (V) des films de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborés à différentes vitesses de rotation pour les deux solvants : a) DMF, b) DMF+DMSO.

Chapitre III : Résultats et Discussions des couches de CH₃NH₃PbI₃

A partir de cette figure on peut constater que ce film montre un comportement non- Ohmique et plus clairement une hystérésis ferroélectrique. Ce résultat a été confirmé par la courbe I(V) prise à l'obscurité à l'aide d'un appareil traceur des courbes situé au sein de notre laboratoire des couches minces et interfaces à l'Université Constantine1. D. Xu-Kun et al [193] et C. C.

Stoumpos et al [194] ont rapportés le même résultat concernant ce matériau pérovskite (CH₃NH₃PbI₃). Par ailleurs, F. F. Wang et al [195] ont trouvé que la phase tétragonale la plus stable est celle qui est ferroélectrique.

Une caractéristique très intéressante ouvre aux matériaux pérovskites de nombreuses applications en micro-électronique. L'origine de cette caractéristique hystérésis du matériau pérovskite n'est pas encore claire et reste un sujet d'actualité, particulièrement, controversé dans plusieurs études [195].

En négligeant la partie non-linéaire de la courbe I(V), nous avons pu calculer la conductivité électrique (σ) des films de pérovskites. Comme on peut le voir, l'intensité du courant augmente avec l'élévation de la tension. **Le Tableau III.5**, récapitule les valeurs de la conductivité électrique et la résistance des films à l'obscurité pour différentes vitesses de rotation. D'après ces valeurs, on peut déduire que ce matériau est fortement résistif à l'obscurité en raison de sa faible conductivité électrique. L'étude de ses propriétés peut être améliorée sous éclairage. L'amélioration est dû à la génération des paires électrons-trous sous l'effet d'excitation des ions de la couche pérovskite par les photons de la lumière émise par la lampe, ce qui fait de ce matériau de bon candidat pour des applications en photovoltaïque.

	Vitesse de rotation (rpm)	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	R(Ω)
DMF	750	7,59324*10 ⁻⁸	2,23714*10 ¹⁰
	1000	4,28069*10 ⁻⁸	4,13223*10 ¹⁰
	1500	1,65699*10 ⁻⁷	1,25313 *10 ¹⁰
DMF+DMSO	750	2,34791*10 ⁻⁸	3,46021*10 ¹⁰
	1000	5,74118*10 ⁻⁹	2,76243*10 ¹¹
	1500	5,17563*10 ⁻⁹	4,21941*10 ¹¹
	2000	3,12798*10 ⁻⁸	9,09091*10 ¹⁰

Tableau III. 5 : les valeurs de la conductivité électrique et la Resistance des filmes de CH₃NH₃PbI₃ pour différentes vitesse de rotation.

La conductivité est plus faible pour la couche déposée à 750tr/min, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la porosité induite par l'augmentation de la vitesse de centrifugation.

❖ L'énergie d'activation :

Les mesures électriques ont été réalisées à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre précédent. Nous avons utilisé des contacts électriques en or déposés sur la surface du film par pulvérisation DC.

Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons fait une série de mesures de la caractéristique courant-tension à différentes températures de l'ambiante à 100°C sur l'ensemble des échantillons. Sur **La Figure III.17**, nous avons rapporté, à titre d'exemple, la courbe I-V obtenue à différentes températures du film de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparé et déposé à une vitesse de rotation égale à 1000 rpm. Comme on peut le voir, la pente de la caractéristique courant-tension augmente progressivement avec l'élévation de la température indiquant la réduction de la résistance du film avec la température. Ceci justifie le caractère semi-conducteur de nos films, car la température a pour effet l'augmentation de la concentration des porteurs libres et, par conséquent, la réduction de la résistance du matériau.

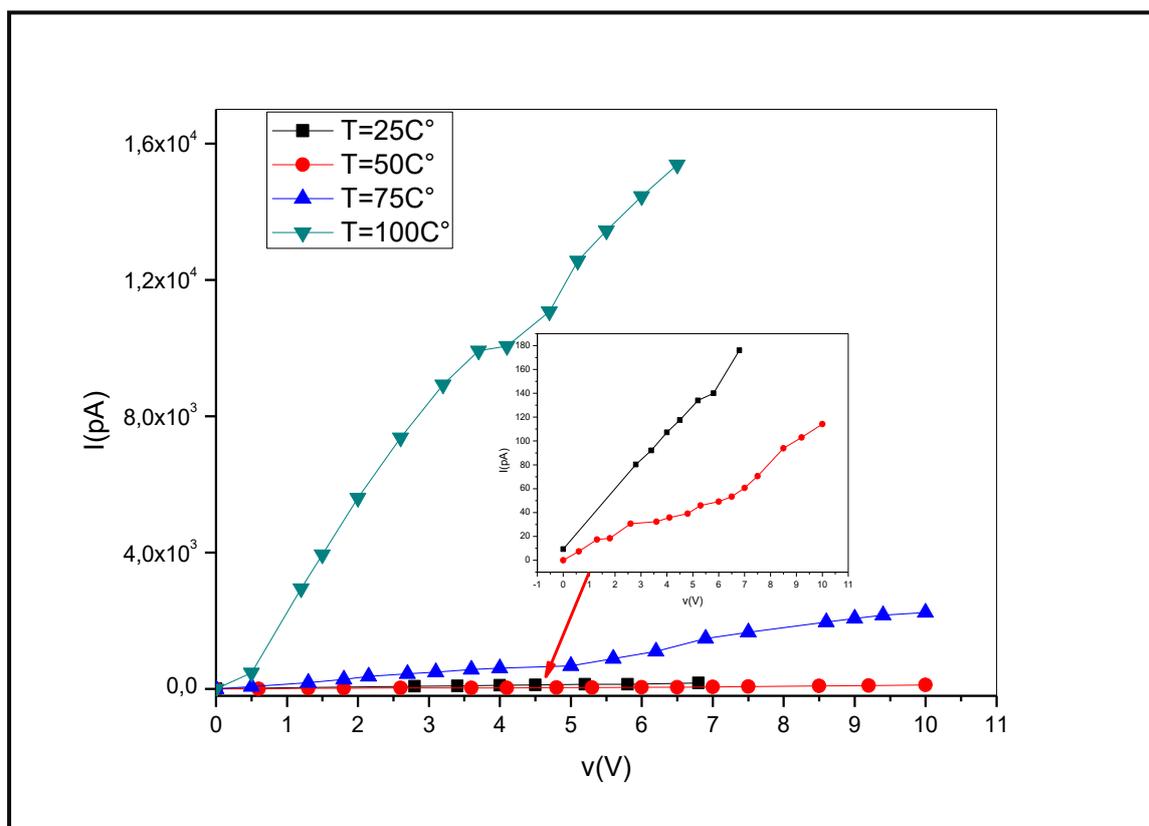


Figure III.17 Caractéristiques I (V) à différentes températures pour les couches élaborées avec une vitesse.

Chapitre III : Résultats et Discussions des couches de CH₃NH₃PbI₃

Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température $\text{Ln } \sigma = f(1/T)$, donne une courbe quasi linéaire en rouge voir la **Figure III.18**, et l'exploitation de sa pente permet d'obtenir l'énergie d'activation.

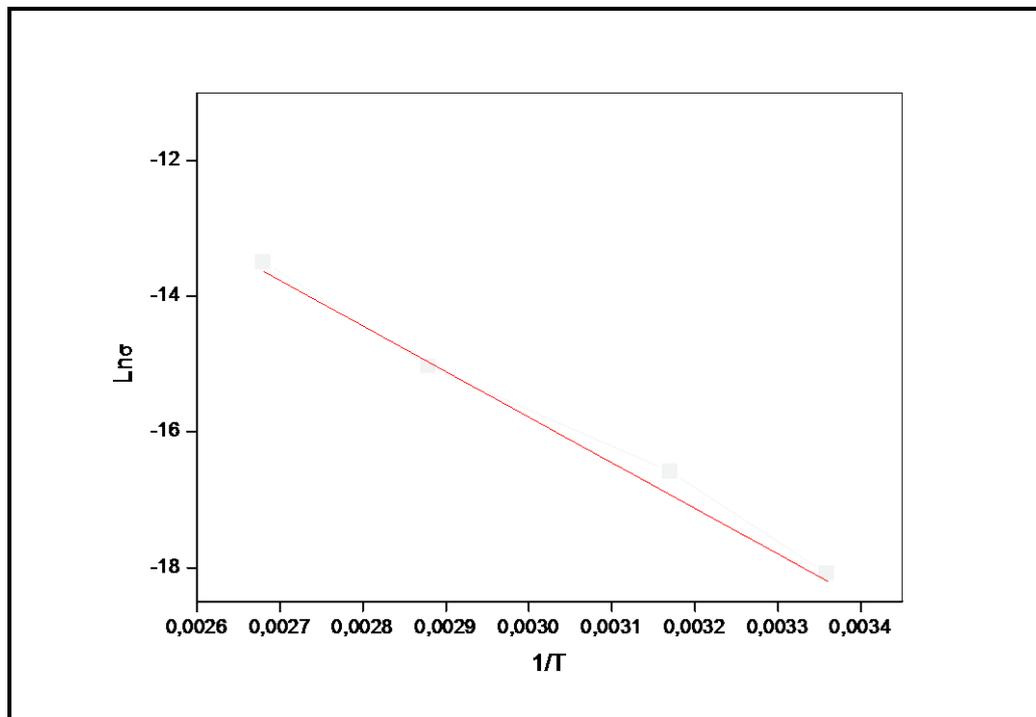


Figure III.18 : Méthode de calcul de l'énergie d'activation.

A partir de ces courbes on a trouvé les valeurs de l'énergie d'activation pour les couches minces de perovskite, comme représenté dans les **Tableaux III.6a-d**, déposées à 1000 et 1500 rpm en utilisant séparément les deux solvants DMF et DMF+DMSO.

Température (°C)	25	50	75	100
R(GΩ)	42.30	95.87	4.22	0.4
σ (Ω.cm)⁻¹	4.18*10 ⁻⁸	1.78*10 ⁻⁸	7.71*10 ⁻⁶	4.24*10 ⁻⁶
EA(eV)	0.60			

Tableau III.6.a : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min (DMF).

Chapitre III : Résultats et Discussions des couches de CH₃NH₃PbI₃

Température (°C)	25	50	75	100
R(GΩ)	423.7	79.11	24.43	0.69
σ(Ω.cm) ⁻¹	5.88*10 ⁻⁹	3.15*10 ⁻⁹	1.01*10 ⁻⁷	3.56*10 ⁻⁶
EA(eV)	0.56			

Tableau III.6.b : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min(DMF).

Température (°C)	25	50	75	100
R(GΩ)	1,739	8,196	4,385	1,020
σ (Ω.cm) ⁻¹	8,792*10 ⁻⁷	1,865*10 ⁻⁷	3,486*10 ⁻⁷	1,498*10 ⁻⁶
EA(eV)	0.13			

Tableau III.6.c : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min (DMF+DMSO).

Température (°C)	25	50	75	100
R(GΩ)	4,385	1,700	2,212	3,095
σ (Ω.cm) ⁻¹	2,904*10 ⁻⁷	7,490*10 ⁻⁷	5,757*10 ⁻⁸	4,114*10 ⁻⁷
EA(eV)	0.44			

Tableau III.6.d : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min (DMF+DMSO).

Nous remarquons que la résistance et la conductivité des couches varient avec la température de trois ordres de grandeur avec des tendances qui dépendent aussi bien de la vitesse de rotation que du type de solvant. Pour une vitesse de rotation fixée à 1000tr/mn., l'énergie d'activation Ea diminue de 0.6 à 0.13 eV lorsque le solvant DMF est remplacé par DMF + DMSO. Par ailleurs, cette diminution de Ea est réduite 0.56 à 0.44 eV pour la vitesse de rotation 1500 tr/mn. En général, l'augmentation de R avec l'augmentation de la température caractérise le comportement d'un semi-conducteurs.

Chapitre IV : Résultats et discussion
Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et
Application

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

Dans ce chapitre nous avons étudié, d'une part l'effet de vieillissement des couches pendant un certain temps (une année) à travers la dégradation des propriétés du matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, et d'autre part, leur application dans la conversion photovoltaïque. L'étude de cette dernière partie a été menée par la réalisation d'hétérojonctions à base de couches pérovskites fraîchement déposées sur du silicium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$).

Partie A : ETUDE DE LA DEGRADATION DES COUCHES $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

IV .1 : Dégradation des couches pérovskites hybrides par vieillissement:

Les cellules solaires à base de pérovskites hybrides représentent un grand potentiel dans l'application photovoltaïque pour plusieurs raisons majeures : elles présentent des rendements élevés, la facilité de fabrication des pérovskites hybrides en solution et leurs méthodes de dépôt simples rendent les coûts de production potentiellement faibles par rapport aux types de cellules comme celles en silicium par exemple. Mais pour passer au stade de cellules solaires commercialisables, il reste un paramètre absolument crucial à résoudre : la stabilité chimique des cellules dans le temps. Dans ce contexte, un grand nombre d'articles consacrés à ce sujet ont commencé à apparaître en 2014.

Le vieillissement des pérovskites hybrides dépend de plusieurs facteurs: humidité, oxygène, irradiation lumineuse, qualité des précurseurs, température de dépôt. Tout d'abord, la stabilité des pérovskites dépend de ses composants chimiques : par exemple, une pérovskite à base de Sn est moins stable qu'une pérovskite à base de Pb, quelle que soit la nature de la partie organique (MA : méthyl ammonium ou FA : formamidinium), car l'étain est plus oxydable que le plomb [196-198]. La partie halogène peut aussi avoir une influence : par exemple, MAPbBr_3 ainsi que le composé mixte $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ sont plus stables que MAPI [199], car le brome est moins oxydable que l'iode.

Des facteurs extérieurs viennent provoquer ou accélérer le processus de dégradation des pérovskites. Notamment, on sait que la lumière UV provoque la photodégradation de la pérovskite [200-203]. Même si la photodécomposition de la pérovskite est moins rapide lorsque la pérovskite est intégrée dans la cellule que quand elle est nue (exposée à l'air), la dégradation affecte de façon irréversible la morphologie des couches [203], affectant ainsi le rendement de la cellule. Les résultats rapportés par R.K. Misra et al [202] ont montré que l'exposition à la lumière, couplée à une augmentation de température, accélère la dégradation

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

des pérovskites. L'effet de l'humidité sur la dégradation des propriétés du matériau a été étudié très activement par plusieurs équipes dans le monde depuis l'année dernière [199, 204,205]. Certaines de ces études ont mis en évidence la formation d'un hydrate de pérovskite avec l'eau provenant de l'humidité de l'air [206-208] et plusieurs mécanismes de dégradation ont été proposés [209,210], qui rendent compte de la dégradation de la pérovskite en PbI_2 . Cependant, d'autres études [211-213] démontrent qu'un faible taux d'humidité est nécessaire pour améliorer la cristallinité et la taille des cristaux de pérovskites et par conséquent l'efficacité de la cellule [214,215]. T. Leijtens et al [216] et S. Pathak et al [217] ont démontré que l'oxygène aussi joue un rôle dans la dégradation de la pérovskite. Avec toutes ces informations collectées sur les facteurs de vieillissement du matériau pérovskite, les chercheurs tentent maintenant d'augmenter la stabilité des couches [218, 219] et de retarder la cristallisation de PbI_2 [220]. La dégradation de la pérovskite est expliquée par une décomposition du matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en CH_3NH_2 , PbI_2 et HI en [221 ,222].

Dans ce sens et après un certain temps de conservation des échantillons de pérovskites hybride $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dans l'obscurité nous avons étudié leur dégradation pour avoir l'effet de l'humidité et du temps. Pour cela, nous avons ré analysé les propriétés structurelles et optiques à l'aide diffraction X et UV-visible.

La Figure IV.1 montre deux photographies de la même couche de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, l'une (a) prise juste après le dépôt (le jour même à $t = 0$ jour) et, l'autre (b) après plusieurs mois. On peut voir sur cette figure que la couleur du film varie du sombre tel que déposé au jaunâtre après vieillissement. C'est une preuve claire de la dégradation du film de pérovskite avec le temps, ce phénomène de dégradation du film peut être détecté à l'œil nu, A. Al Mamun et al [223]. ont observés que la variation de la couleur du film du noir au jaune apparait après son exposition à l'air pendant plus de 66 h à 40% d'humidité. M. Ouafi et al [224] ont remarqué que les films de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ commencent à se dégrader après 3 h d'exposition aux rayons UV pour atteindre une dégradation complète après 12 h. Y. Li et al [225] ont rapporté la dégradation de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sous UV et vide intenses. Pour exclure l'effet de l'air et de l'humidité, récemment. G.Abdelmageed et al [226] ont vieilli la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sous un rayonnement solaire intense et une température élevée, et ils ont remarqué que le film commence à se dégrader au-dessus de 75°C et à 95°C dans l'obscurité. Selon cela, trois facteurs peuvent contrôler la dégradation de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

l'humidité, l'exposition à la lumière et le contact avec de l'air, ainsi que leur combinaison. L'exposition à la lumière et l'humidité accélère la dégradation de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

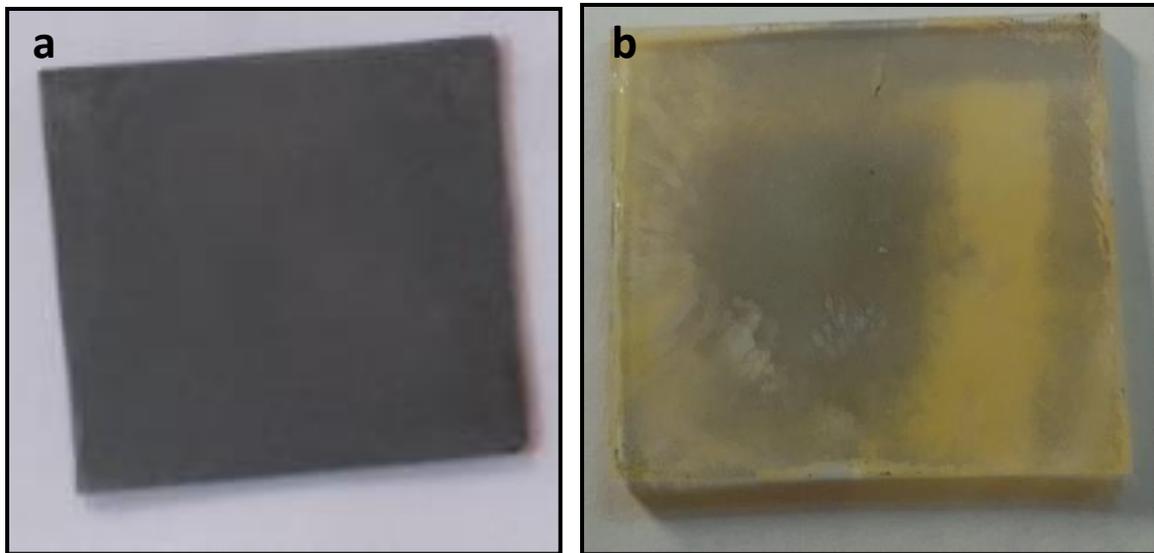


Figure.IV.1: Photographies d'une couche de MAPI : a) juste après le dépôt, b) après plusieurs mois sous obscurité.

Pour avoir les effets de la dégradation sur la couche pérovskite par l'humidité nous avons pris les mêmes séries d'échantillons $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés par spin-coating sur des substrats en verre, comme expliqué dans le chapitre II. Les échantillons ont été conservés dans les conditions normales de laboratoire, mais sous les conditions d'être protégés de la circulation de l'air et de la lumière, pendant une certaine période. Après, nous avons effectué pour la deuxième fois leur caractérisation par la spectroscopie DRX et Spectroscopie UV-visible afin d'avoir l'effet du temps sur la dégradation des couches pérovskites.

IV .A. 1. Etude par DRX :

Pour plus d'informations sur la dégradation des films, nous avons analysé la variation de la composition des couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fraîchement préparés et après vieillissement par DRX. Les **Figure IV.2** et **Figure IV.3** présentent les spectres de DRX des couches pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées par spin coating, sur des substrats en verre et à différentes vitesses de dépôt, réalisées avec le DMF et DMF+DMSO.

1) Couches préparées avec DMF :

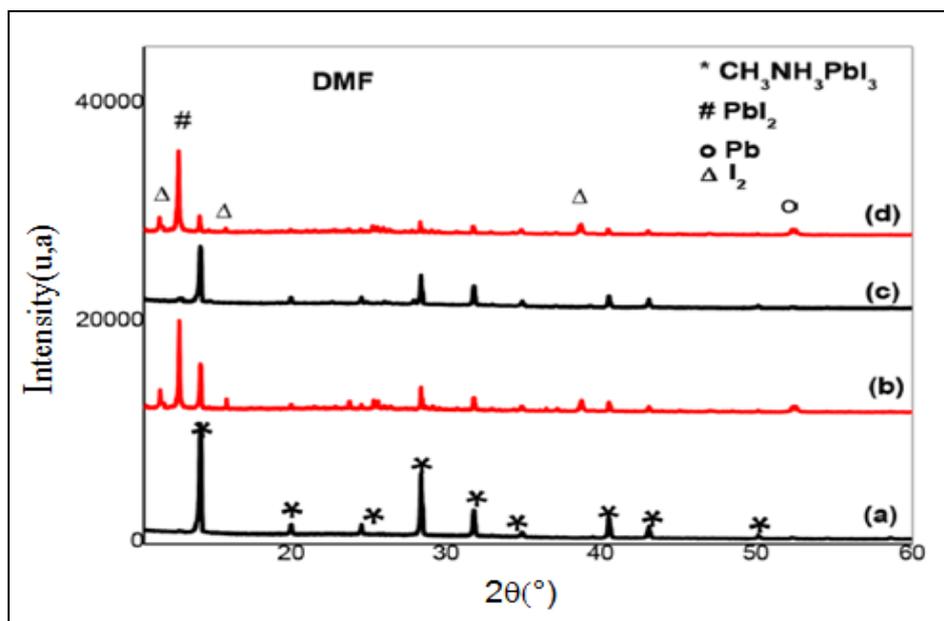


Figure IV.2: Spectres DRX des films déposés avec DMF avec différentes vitesses : 750 rpm : ((a) tel que préparé, (b) après vieillissement) et 1000 rpm: ((c) tel que préparé, (d) après vieillissement).

2) Couches préparées avec DMF+DMSO :

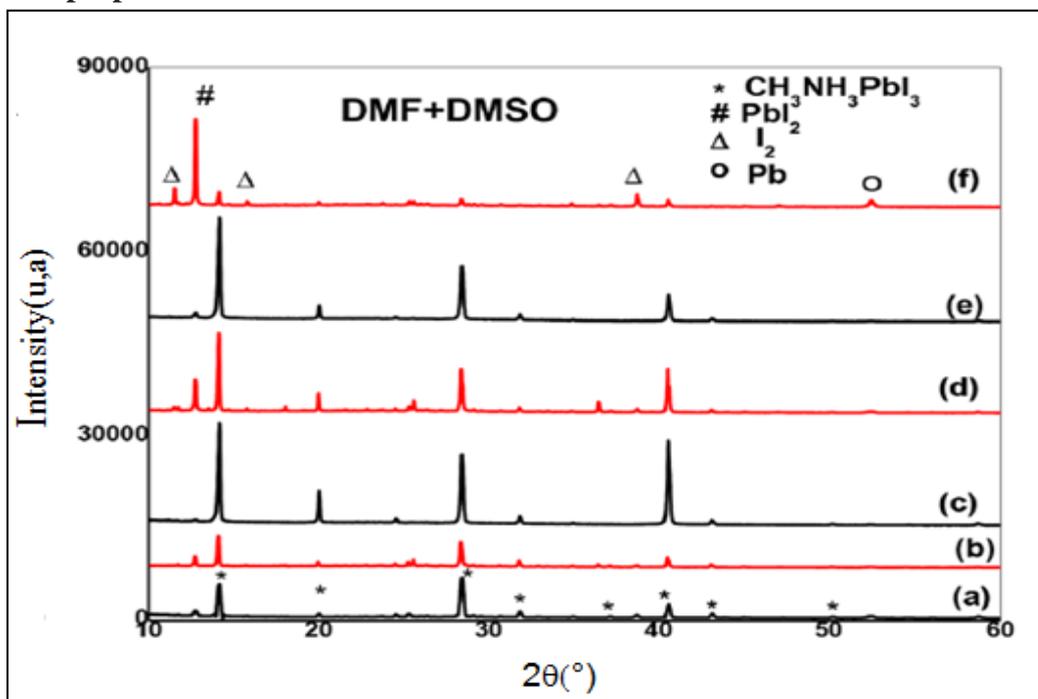


Figure IV.3 : Spectres DRX des films déposés avec DMF+ DMSO sous différentes vitesses de rotation : 750 rpm : ((a) tel que préparé, (b) après vieillissement), 1000 rpm: ((c) tel que cultivé et (d) après vieillissement), 2000 rpm: ((e) tel que cultivé et (f) après vieillissement).

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

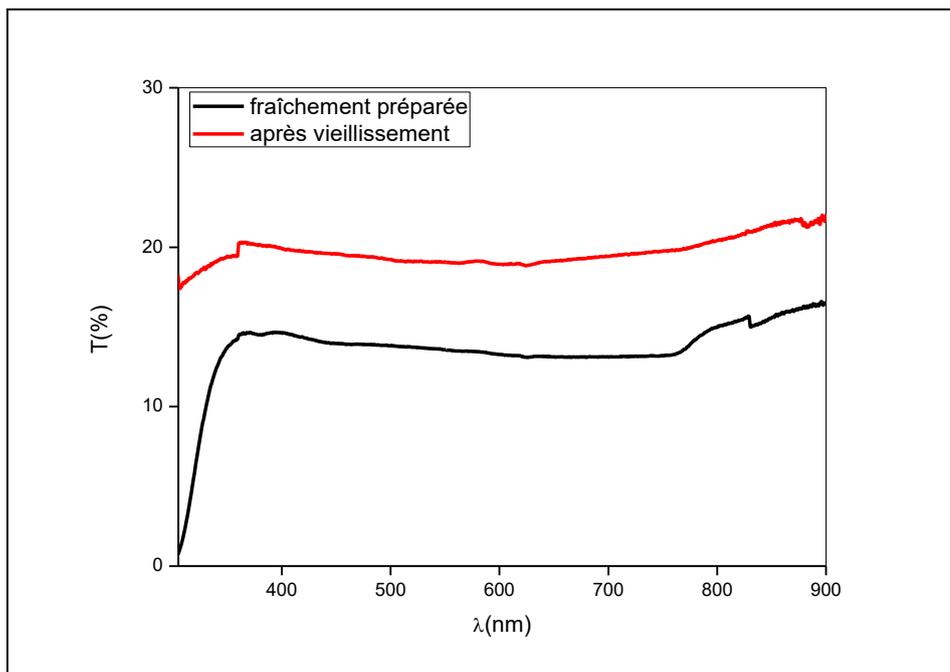
Les Figures IV.2 et IV.3 présentent une comparaison des spectres de DRX des mêmes couches pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ avant et après vieillissement, réalisées sous différentes vitesses avec le DMF et DMF+DMSO respectivement. Nous remarquons que tous les films sont polycristallins, composés de différents pics de diffraction attribués aux plans (110), (200), (202) (220), (320), (312), (224), (330) et (404) de la structure tétragonale de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Il n'y a pas de différence structurale notable entre les films préparés avec les différents solvants sauf que les pics de diffraction de la solution mixte sont plus intenses, ce qui est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur des films. De plus, une légère réduction des intensités des pics avec l'augmentation de la vitesse de rotation est également observée en raison de la réduction de l'épaisseur des films.

Le spectre DRX du film, après un an de vieillissement, a révélé la diminution des pics de la phase pérovskite et l'émergence de nouveaux pics affectés à la phase hexagonale PbI_2 , composée de plomb métallique Pb et I_2 , comme indiqué sur les Fig. 2 et 3. Plusieurs auteurs ont mentionné que la dégradation de la pérovskite est caractérisée par la réduction des intensités des pics de la pérovskite jusqu'à leur disparition totale et l'apparition de pics liés aux phases du plomb métallique PbI_2 [226] et de l'iode I_2 [223,227]. Dans notre cas, la pérovskite était partiellement convertie en PbI_2 , ce qui est confirmé par les pics situés à $2\theta = 12,6^\circ$ et $38,6^\circ$, au Pb métallique caractérisé par le pic situé $2\theta = 52,3^\circ$, et à une phase orthorhombique I_2 notable caractérisée par les pics situés à $2\theta = 11,56^\circ$ et $38,7^\circ$. Les films ne sont pas totalement dégradés, puisque les films ont été conservés dans l'obscurité. Cela peut suggérer que l'effet de l'exposition à la lumière sur la dégradation de la pérovskite est plus intense que celui à l'air.

IV .A.2 Etude Optique :

La Figures IV.4 montre des spectres de Transmittance des couches de pérovskite déposées à une vitesse de rotation =7500 tr/min après de dépôt directement et après plusieurs mois (une année) comme exemple

(a)



(b)

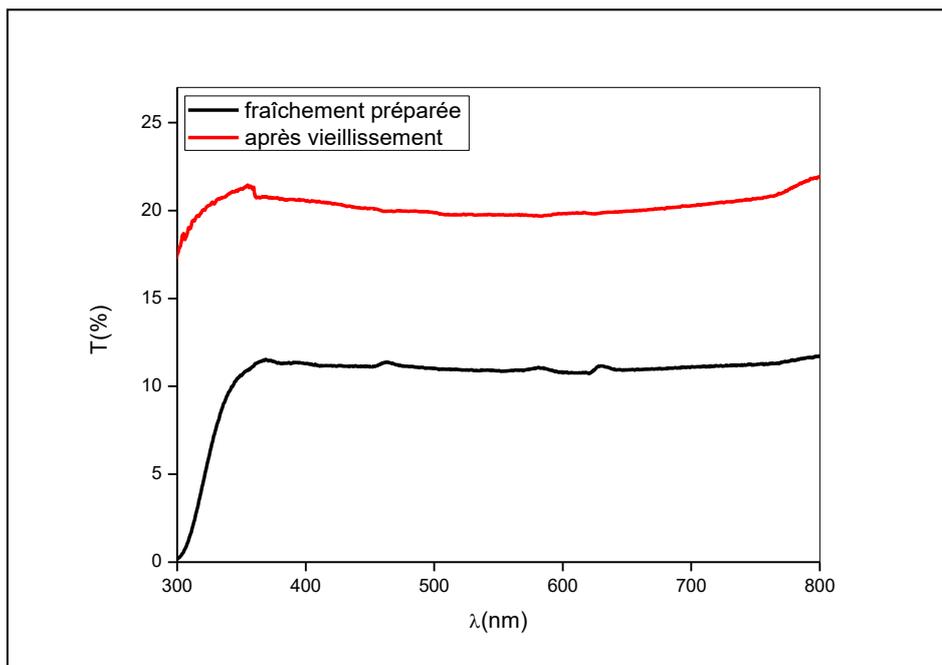


Figure IV.4: Transmittance optique dans le domaine visible de la pérovskite fraîchement préparée et après vieillissement pour des films préparés en utilisant (a) DMF , (b) DMF + DMSO.

La Figure IV.4 (a) et (b) montrent les transmissions UV visibles de films pérovskites, préparés avec deux solvants différents, fraîchement déposés et après un an de vieillissement.

Chapitre IV: Dégradation des couches CH₃NH₃PbI₃ et Application

Comme on peut le voir, après vieillissement, les films ont une plus grande transparence dans toute la plage visible par rapport à leur transmission initiale. La transmittance augmente de **10% à 20%** après vieillissement, ce qui est conforme à la micrographie des films (**Fig. 1**).

Le mécanisme de dégradation de la pérovskite est toujours un problème ouvert et fait actuellement l'objet d'un débat permanent [228], est que le mécanisme de dégradation de la pérovskite est basé sur la décomposition du matériau en différentes phases: HI, PbI₂, Pb, I₂, et composé organique volatil CH₃NH₂. Les mécanismes de dégradation de CH₃NH₃PbI₃ en présence d'humidité, d'air et d'UV sont résumés dans **Figure. IV.5**.

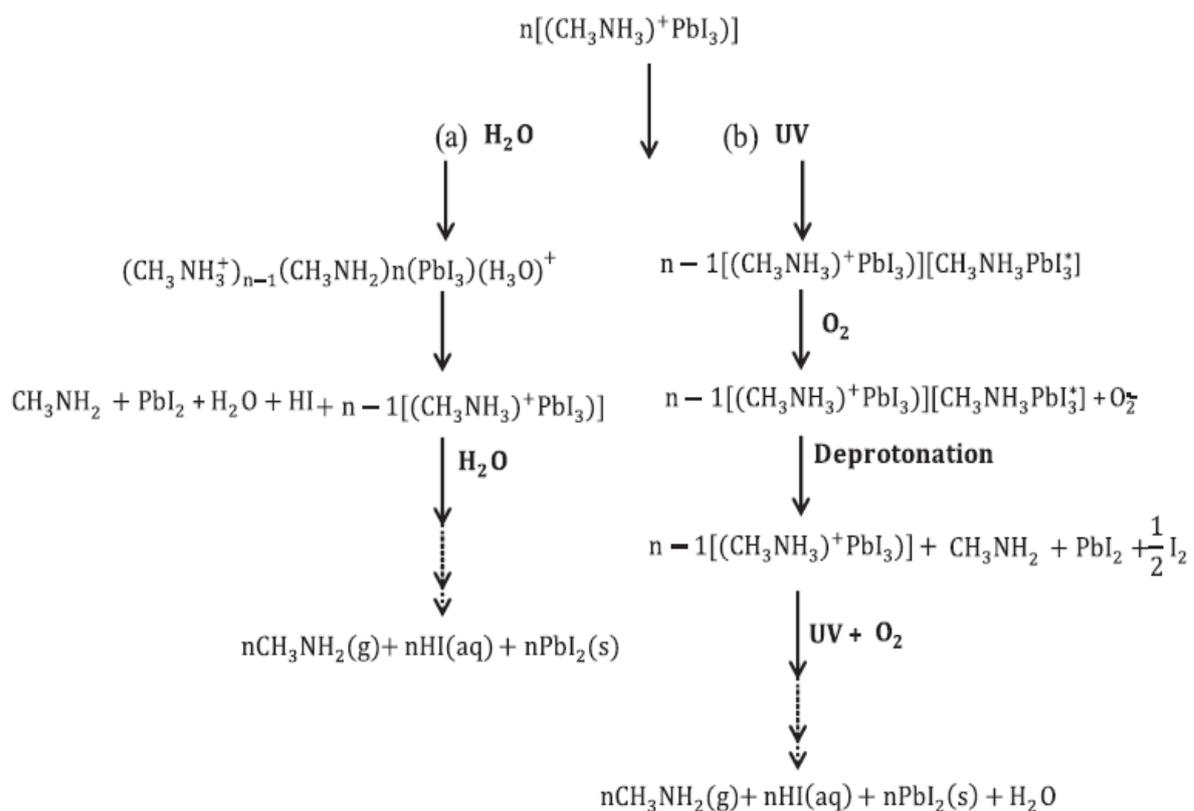


Figure. IV.5: la décomposition possible de CH₃NH₃PbI₃ en présence d'eau, d'UV et d'O₂ [229].

La dégradation est activée par des agents tels que l'eau, l'oxygène, [232] et la lumière ultraviolette [231]. Dans le modèle photonique, la migration des trous photogénérés vers la surface est à l'origine de la réaction avec l'iode neutre, conduisant à la dégradation de la pérovskite [232].

Chapitre IV: Dégradation des couches CH₃NH₃PbI₃ et Application

Pour la dégradation en atmosphère humide, plusieurs auteurs [227] ont suggéré H₂O comme catalyseur. H₂O réagit avec la pérovskite dans l'obscurité, donnant la formation d'un produit hydraté comme première étape de la dégradation. Il est bien argumenté que l'O₂ joue un rôle crucial dans la dégradation de la pérovskite, où les radicaux libres, tels que les superoxydes, sont générés et interagissent par la suite avec le cation organique de la molécule de pérovskite, ce qui conduit à la dégradation à PbI₂. [230, 233,234]

En général, quel que soit l'agent de dégradation, la décomposition se produit sur la surface du film. Par conséquent, plus la surface libre (c.-à-d. contact de surface plus large avec l'eau, l'air et la lumière), la dégradation est plus importante. Les caractéristiques des films, telles que l'épaisseur, la porosité et de la bande interdite sont mesurées pour des films préparés avec les différentes conditions indiquées dans le **Tableau. IV.1** On note que les films sont caractérisés par une grande porosité jusqu'à **25%**.

	Vitesse de rotation (rpm)	Epaisseur	Porosité
DMF	750	1070.33	13.20
	1000	858.00	24.80
DMF+DMSO	750	2591.33	11.25
	1000	1576.33	25.70
	2000	703	24.80

Tableau IV.1. Conditions de dépôt, épaisseur et porosité des différentes propriétés de la pérovskite de couches minces de pérovskite CH₃NH₃PbI₃.

La comparaison de la dégradation entre les couches déposées par l'utilisation de DMF comme solvant et celles obtenues par un solvant de mélange DMF+DMSO qui correspondent aux deux vitesses de rotation 750 et 1000 rpm. L'évaluation du taux de dégradation des films est calculée à partir de la différence entre les intensités relatives du pic le plus intense $\Delta I/I_0$, caractérisant la pérovskite situé à l'angle 14.04° attribué au plan de diffraction (110) de la phase tétragonale CH₃NH₃PbI₃, avant et après la dégradation.

$$\Delta I/I_0 = (I_0 - I) / I_0 \quad \text{(III.1)}$$

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

Sur la **Figure IV.6**: nous avons tracé un histogramme montrant les valeurs du taux de dégradation des films préparés par le solvant DMF et le solvant DMF + DMSO avec deux vitesses de rotation différentes. Le film préparé avec DMF a une vitesse de rotation 1000 tr/min présente la dégradation la plus élevée, cela est dû à la combinaison de sa faible épaisseur avec sa porosité élevée, alors que le film préparé avec DMF + DMSO à faible vitesse de rotation de 750 tr/min a montré une structure plus stable en raison de sa grande épaisseur et sa faible porosité.

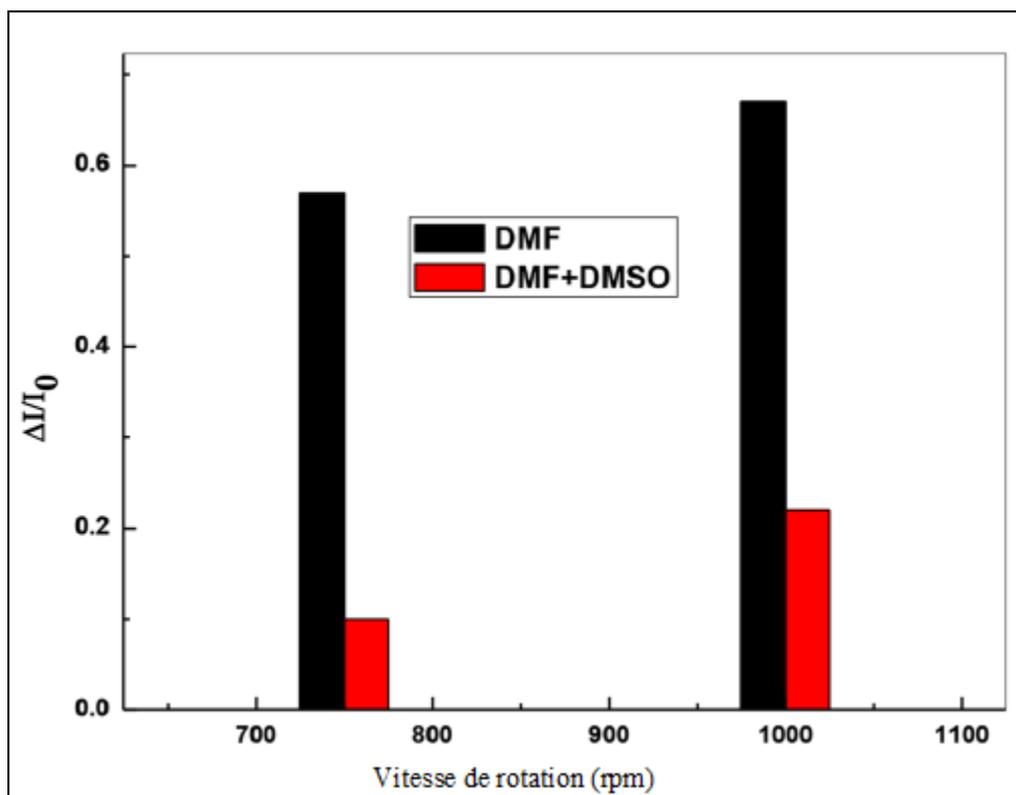


Figure IV.6: Histogramme du taux de dégradation $\Delta I/I_0$ mesuré dans deux films préparés avec DMF et DMF+DMSO.

Le taux de dégradation est alors proportionnel à la porosité et inversement proportionnelle à l'épaisseur. Par conséquent, nous avons tracé dans la **Figure IV.7** la variation du taux de dégradation en fonction du rapport (porosité / épaisseur).

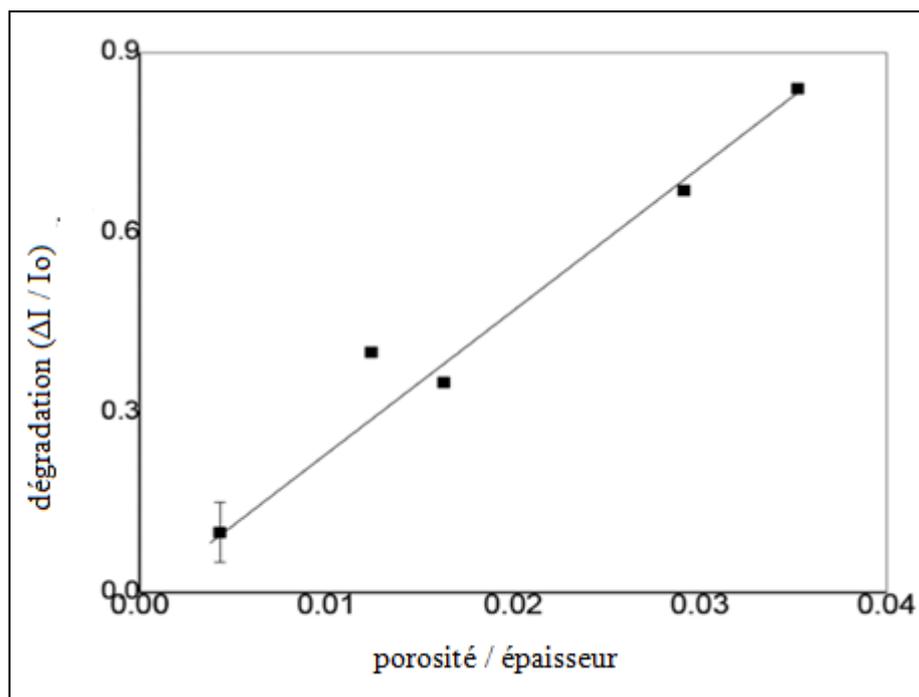


Figure IV.7: Variation de la dégradation ($\Delta I/I_0$) en fonction de la grandeur porosité / épaisseur du film.

Comme on peut le voir, le rapport de dégradation de la pérovskite varie linéairement avec la quantité de porosité/épaisseur. Cela indique qu'en plus des conditions externes de l'environnement (air, lumière et humidité), les conditions opératoires telles que le type de solvant et la vitesse de rotation qui sont responsables des propriétés structurales internes du film, y compris l'épaisseur et la porosité, jouent un rôle important dans la dégradation de la pérovskite.

IV .A.3. Morphologie de surface :

❖ Images par microscopie MEB :

La **Figure IV.8** présente des images MEB pour le film de pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé à 1000 rpm avec DMF et DMF+DMSO. La figure montre une porosité élevée des films qui ne sont pas continus et présentent diverses morphologies. Le film préparé avec le solvant DMF est composé d'une structure «en forme de fleur», aléatoirement dispersée avec une taille variable, tandis que le film préparé avec un solvant de mixture de DMF + DMSO présente une structure composée de fibres allongées ou fils.

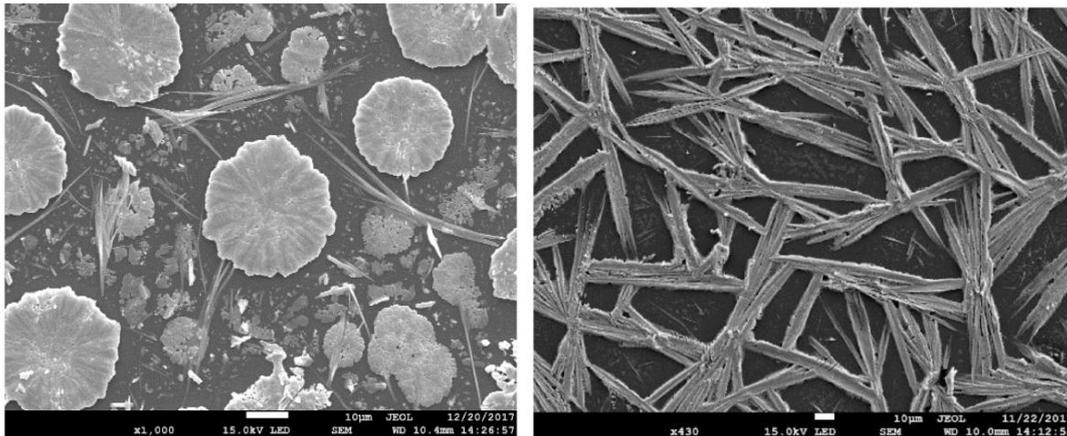


Figure IV.8: Images MEB de films de pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés à une vitesse de rotation 1000 rpm en utilisant : (a) un solvant DMF et (b) un mélange de solvant.

Partie .B : Réalisation et caractérisation d'une hétérojonction Pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$

Dans cette dernière série, en quête d'application pour les couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposées par un mélange de DMF et DMSO à 1500 rpm, pendant 40s, nous avons réalisé une hétérostructure à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, utilisées comme cellules solaires en couches minces. Pour ce faire, nous avons réalisé une superposition de films: la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, comme couche principale jouant le rôle de couche absorbante ; elle est le siège de la conversion des photons en porteurs de charge, déposée sur du Silicium et enfin, un dépôt d'or pour former les contacts avant et arrière.

IV.B. 1. Structures réalisées :

Nous avons réalisé une métallisation en Or sur les deux faces de l'hétérojonction Au/c-Si/Perovskite/Au ; métallisation complète de la face silicium et métallisation partielle (sous forme de grille) de la face $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, comme représenté dans les **figures IV.9(a, b et c)**.

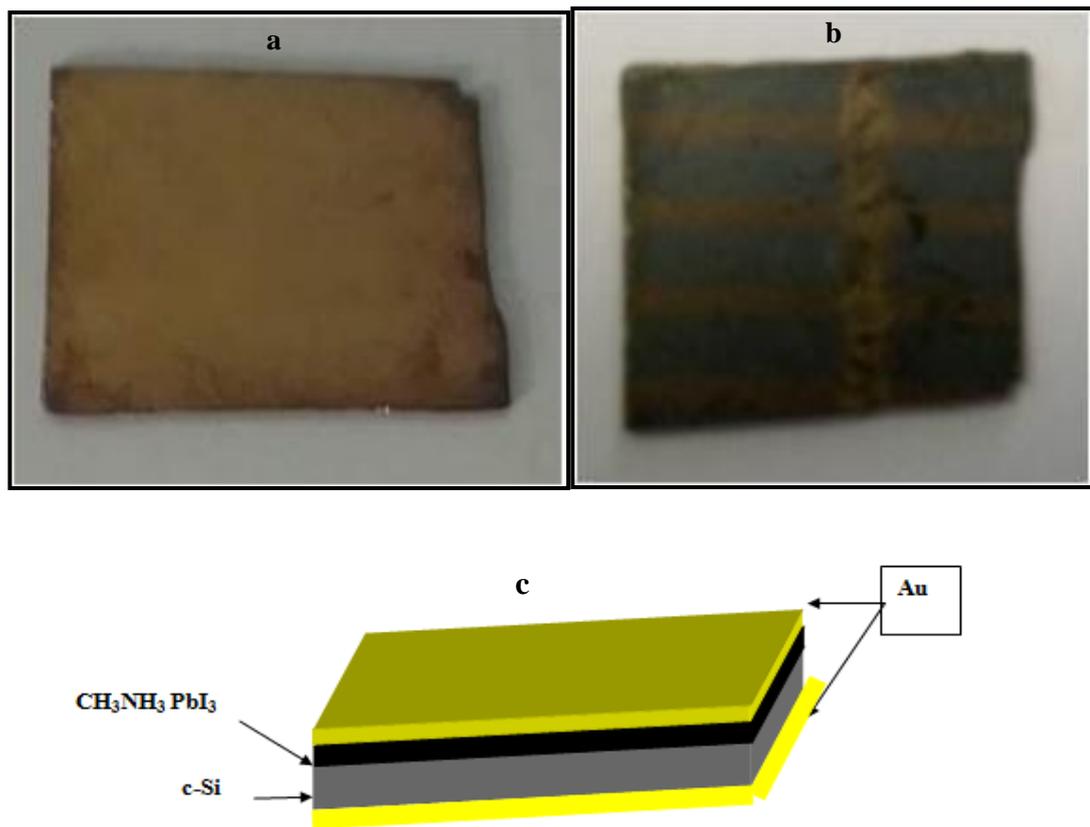


Figure IV.9: Hétérojonction (a) : face arrière, (b) : face avant,
(c) : Schéma de l'hétérojonction métallisée : (Au/c-Si/Perovskite/Au)

IV.B.2 Caractérisation de l'hétérojonction :

La réalisation détaillée de l'hétérojonction est décrite dans le chapitre II. Sur la figure IV.1, nous présentons une photographie de l'hétérojonction réalisée.

❖ Caractérisation de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Les caractéristiques structurales, optiques et électriques de la couche pérovskite utilisée dans l'hétérojonction, sont illustrées dans le chapitre précédent (voir l'analyse de la couche déposée à 1500 tr/min en utilisant le mélange des solvants (DMF +DMSO)). Les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Structure	D(nm)	ϵ	$E_g(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$
Tetragonale, $a=b=8.86\text{Å}$ $c=12.58\text{Å}$	43.72	$5.12 \cdot 10^{-4}$	1.54	0.44

Tableau IV.2 : Les principales caractéristiques de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Sur la **Figure IV.10**, nous illustrons l'image MEB de la couche déposée sur le silicium comparée à celle déposée dans les mêmes conditions sur du verre. Nous remarquons que la surface est toujours poreuse avec une morphologie particulière, en forme de bâtonnets connectés entre eux. Cette différence de la morphologie est liée à la nature du substrat et à l'état de surface. Il est à noter que plusieurs chercheurs ont rapporté des surfaces non continues avec différentes morphologies lorsqu'ils ont déposé des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sur des substrats compacts [235]

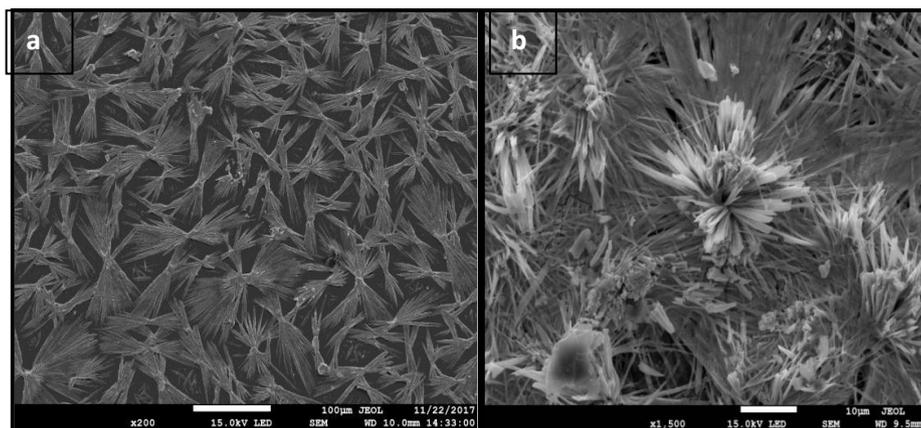


Figure IV.10: Images MEB du film réalisé ; a) sur du verre et b) sur du silicium.

IV.B.3 Caractérisation de l'hétérojonction par (I-V) :

L'application d'une tension aux bornes de l'hétérojonction crée un courant I , le traceur de courbes permet de visualiser directement la courbe I-V (**Figure IV.11**). La caractéristique visualisée est une caractéristique typique d'une hétérojonction PN. Ceci est en tout à fait accord avec notre structure. En effet le substrat au silicium est de type P et la couche pérovskite est supposée de type N vu sa composition (un rapport molaire des précurseurs

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ et PbI_2 de 1). Selon Q. Wang et al [26] la préparation des couches avec un rapport molaire $[\text{PbI}_2]/ [\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}]$ supérieur à 0.5 conduit à des couches de type N. Cette caractéristique reflète un comportement redresseur.



Figure IV.11 : Caractéristique I-V visualisée sur le traceur de courbes.

La caractéristique courant-tension (I-V) est la principale caractéristique de l'hétérojonction, nous avons relevé quelques points de la courbe visualisée pour retracer la caractéristique. Nous l'avons utilisée pour extraire les paramètres caractéristiques de l'hétérojonction tels que la résistance série, le facteur d'idéalité, le courant de saturation et la barrière de potentiel.

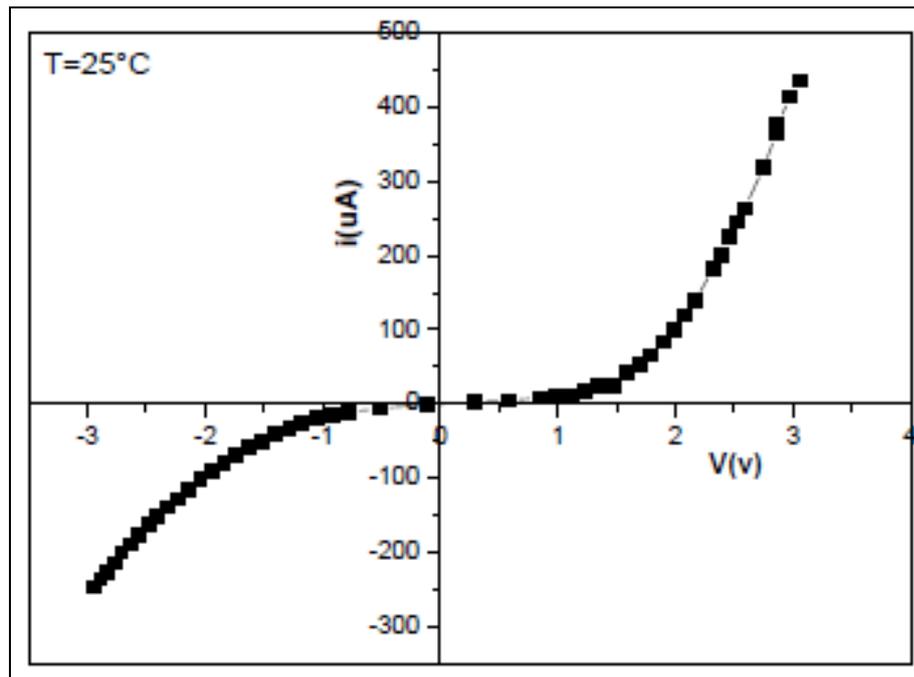


Figure IV.12: Caractéristique I-V de l'hétérojonction CH₃NH₃PbI₃/Si à l'obscurité.

D'abord, nous remarquons que le courant est faible, ceci est dû principalement à la porosité de la couche pérovskite observée précédemment par le microscope électronique à balayage. En effet, cette porosité est une caractéristique typique des couches pérovskites déposées sur des substrats compacts.

La caractéristique I-V peut être exprimée par la relation suivante:

$$I = I_s (\exp(qV/nkT) - 1) \quad (\text{IV.1})$$

Où le courant de saturation I_s de la diode est exprimé par :

$$I_s = A \cdot \exp(-q\Phi_b/kT) \quad (\text{IV.2})$$

A: facteur dépendant de la vitesse des porteurs à l'interface

n : facteur d'idéalité

$k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$: constante de Boltzmann

T: température de l'échantillon lors de l'acquisition de la caractéristique I-V

$q=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$: charge de l'électron

Φ_b : barrière de Schottky

- Résistance série:

A forte polarisation directe, ($>1\text{V}$), le courant augmente linéairement avec la tension. Cette région est exploitée pour la détermination de la résistance série. Nous avons calculé la résistance série à partir de l'inverse de la pente de la courbe $I(V)$ dans cette région. Elle est de **2.9 K Ω** .

Cette résistance est relativement élevée. Ceci peut être attribué aux mauvais contacts métalliques, à la porosité de la couche pérovskite discutée précédemment et aux états d'interface surtout que la réalisation de l'hétérojonction a été faite à l'air ambiant.

- Facteur d'idéalité et courant de saturation I_s :

Sur la **Figure. IV.13**, nous avons présenté la caractéristique $\ln I-V$. La valeur du facteur d'idéalité (η) est déterminée à partir de la pente de ce tracé à faible polarisation. Le courant de saturation I_s est déduit de l'intersection de $\ln(I)$ avec l'axe des y (à $V = 0$).

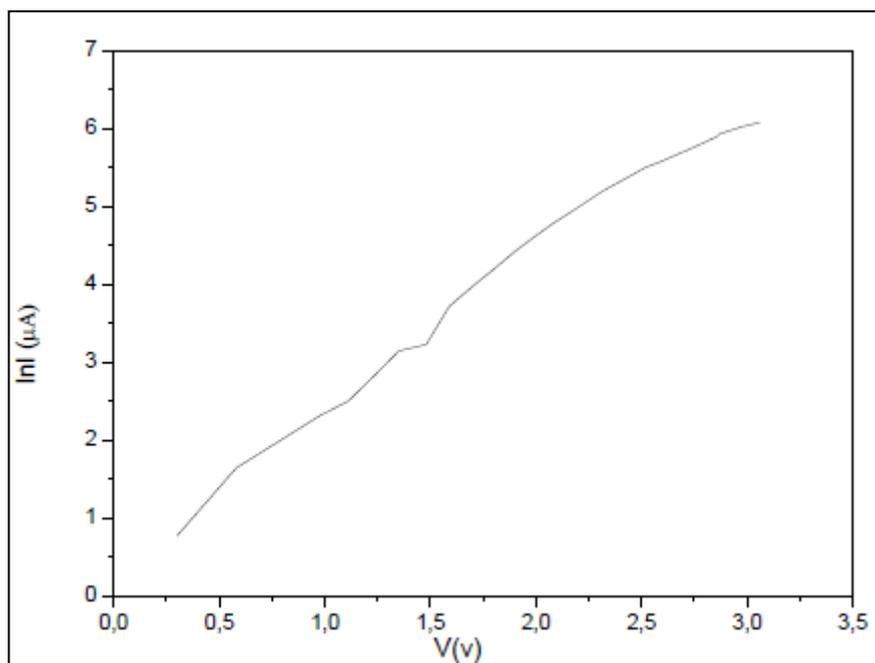


Figure. IV.13 : Tracé de $\ln I$ en fonction de la tension V .

Les valeurs de η et I_s sont respectivement **19** et **1.35 μA** . Plusieurs auteurs ont rapporté des facteurs d'idéalité beaucoup plus larges et ils l'ont expliqué en termes de la nature du contact SC/métal [236-240]. Shah – Li – Schubert et al [236] ont révélé qu'un contact non ohmique peut être modélisé comme une série de diodes et de résistances en série

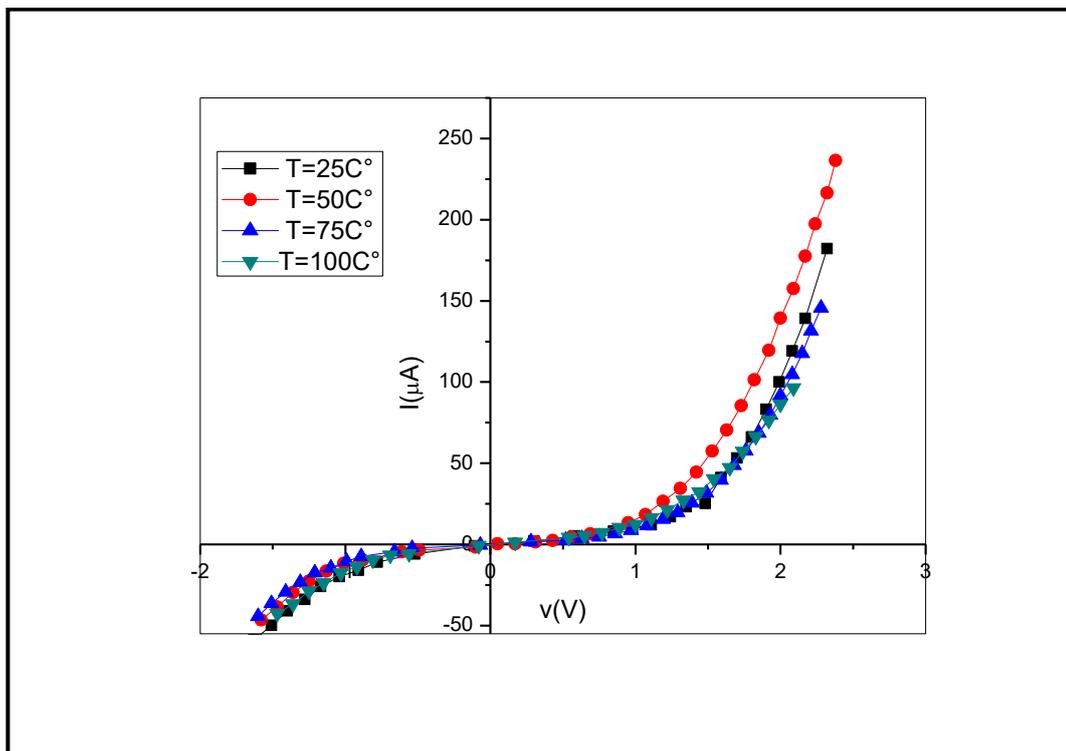
Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

Dans ce cas, le facteur d'idéalité obtenu sera la somme des facteurs l'idéalité de ces diodes. D'autres chercheurs [239,240] ont suggéré que le grand facteur d'idéalité est probablement dû à la présence de défauts dans le réseau cristallin et / ou à la présence des défauts et des pièges à l'interface.

La nature du contact semi-conducteur (S) - métal (M) est liée à leurs fonctions de travail (Φ_S et Φ_M). Dans le cas où $\Phi_M < \Phi_S$, le contact est ohmique uniquement pour un semi-conducteur de type N. Dans le cas contraire, il l'est pour un semi-conducteur type P [238]. La fonction de travail du métal utilisé (Au) est de 5,1 eV, celle de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est de 4,43 eV (puisque l'affinité électronique de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est de 3,9 eV [241] et son énergie d'activation est de 0,44 eV (calculée dans ce travail). Selon ces valeurs, $\Phi_{\text{Au}} > \Phi_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3}$ (N) ce qui conduit normalement à un contact Schottky. De même, le contact Au/Si est non-Ohmique vu que $\Phi_{\text{Au}} < \Phi_{\text{Si(P)}}$.

- Barrière de potentiel Φ_b :

Nous avons tracé aussi les caractéristiques I(V) de l'hétérojonction à différentes températures. Elles sont représentées sur **la figure IV.14**. L'effet de la température n'est pas très clair. Ceci est probablement dû à la diversité des défauts et à leurs influences sur la conduction.



Chapitre IV: Dégradation des couches CH₃NH₃PbI₃ et Application

Figure IV.14: Caractéristique I-V de la structure réalisée à différentes Températures. La **Figure IV.15** montre la variation de $\ln(I_s)$ en fonction de $(10^3 / T)$. La pente de cette courbe a été utilisée pour extraire la valeur de la barrière du potentiel.

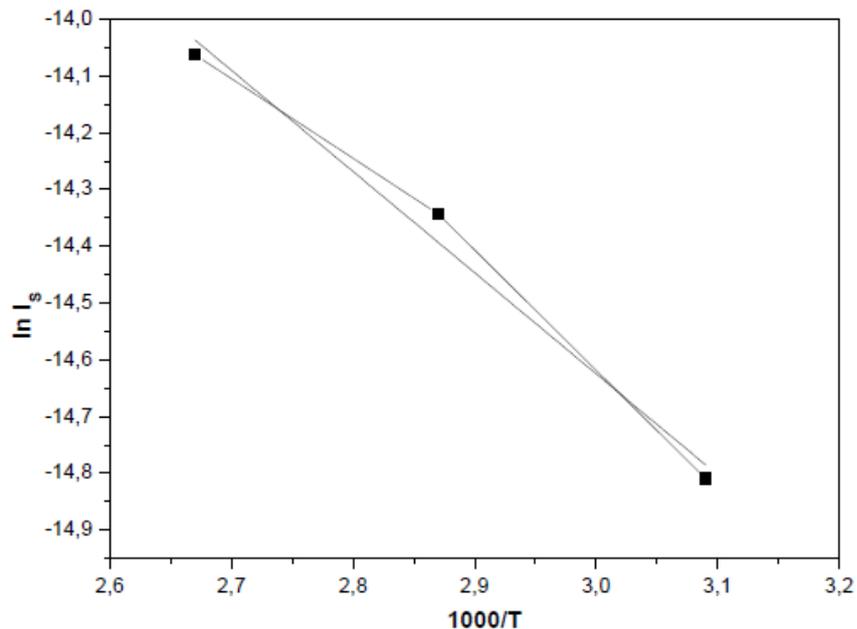


Figure.IV.15: Tracé de $\ln I_s$ en fonction de la tension V.

La hauteur de barrière déduite est de **0.15 eV**. Les valeurs de la résistance série R_s , le facteur d'idéalité η , le courant de saturation I_s et la barrière de potentiel Φ_b de l'hétérojonction CH₃NH₃PbI₃/Si à différentes températures sont présentées dans le

Tableau IV.3.

Température (C°)	T= 25	T=50	T=75	T=100
R_s (kΩ)	2.9	3.22	4.0	7.14
I_s (μA)	1.35	0.37	0.59	0.78
η	19	8	13.80	9.78
Φ_b(V)	0.15			

Tableau IV.3: Les différents paramètres électriques R_s , I_s , η et Φ_b en fonction de la température.

Chapitre IV: Dégradation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et Application

Contrairement à ce que nous avons prévu, nous remarquons que La résistance R_s augment avec la température, cependant, l'effet de la température sur les autres paramètres, I_s et η n'est pas évident.

IV.B.4.Caractérisation de l'hétérojonction par (C-V) :

Nous avons également tracé la caractéristique $C(V)$. Elle est illustrée sur **la Figure IV. 16**. La courbe est une caractéristique typique d'une hétérojonction PN.

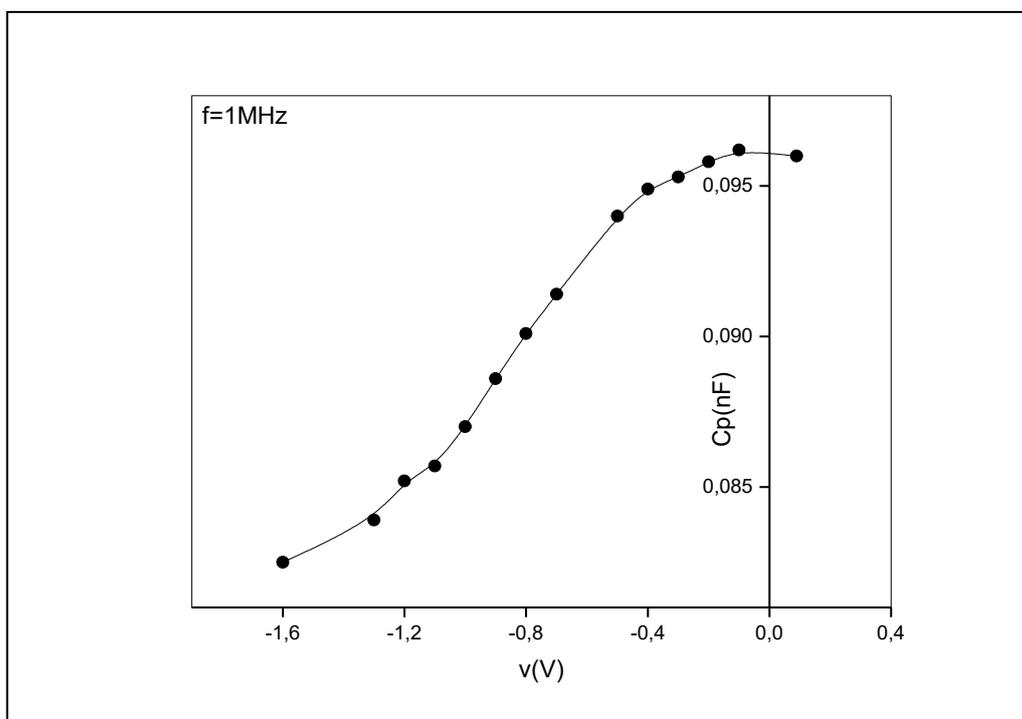


Figure IV.16 : Caractéristique $C(V)$ de la structure $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$

Le tracé $(1/C^2)$ (V) d'une telle structure est une droite qui permet de remonter à la barrière de potentiel. Sur **la Figure IV.17**, nous représentons la caractéristique $(1/C^2)(V)$, la barrière de potentiel est l'intersection de la droite avec l'axe des X.

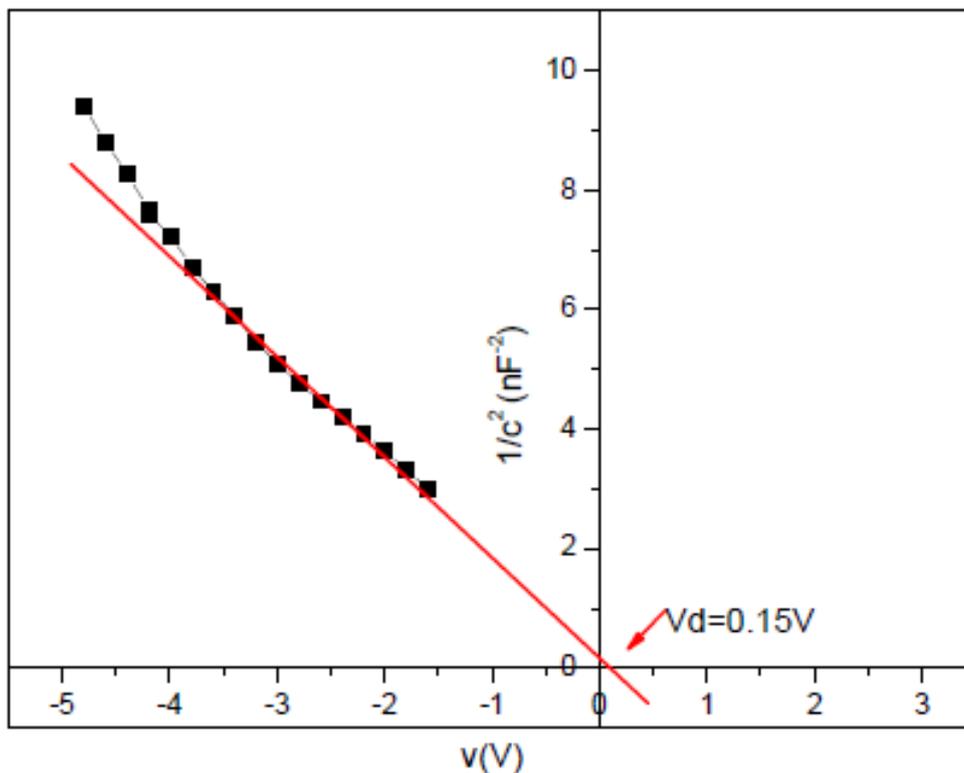


Figure IV.17 : Caractéristique ($1/C^2$) en fonction de tension (V) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Si.

La valeur de la barrière du potentiel est de 0.15V. On note que cette dernière est en parfait accord avec le calcul précédent.

IV.B.5. Caractérisation de l'hétérojonction par la caractéristique ($G-\omega$) :

La capacité et la conductance en fonction de la fréquence sont des techniques importantes pour extraire les propriétés de l'interface dans les dispositifs à hétéro-jonction ou à homo-jonction [242]. En effet, la méthode de la conductance est considérée comme la méthode la plus sensible et la plus utile [243] pour déterminer les états de l'interface.

La Figure IV.18 illustre la variation de G / ω en fonction de la fréquence angulaire $\omega(2\pi\text{f})$ pour $V = 0,3\text{V}$. Le pic observé se produit lorsque les états d'interface sont en résonance avec le signal alternatif appliqué [243].

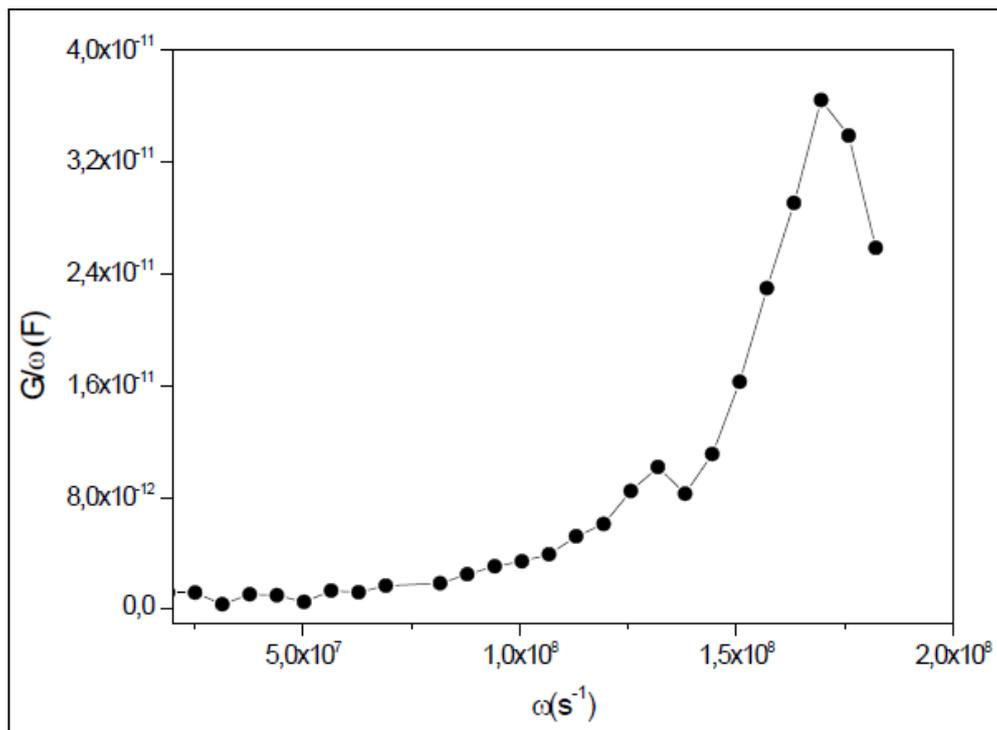


Figure.IV.18 Variation de la conductance mesurée en fonction de la fréquence angulaire.

Nous avons utilisé le pic observé pour déterminer la constante du temps τ et la densité N_{ss} des états d'interface.

La densité des états d'interface N_{ss} est calculée en utilisant l'éq. (IV.3) [243,244]. La constante de temps τ est égale à $1,98 / \omega_r$,

Où ω_r est la fréquence angulaire à laquelle le pic G / ω se produit.

$$N_{ss} = \frac{(G/\omega)_{\max}}{(0.402 \cdot qS)} \quad (\text{IV.3})$$

Où G désigne la conductance, q la charge électronique unitaire et S est la surface de la jonction.

Les valeurs de N_{ss} et τ obtenus sont respectivement $2,8 \cdot 10^9 \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $1,16 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Ces résultats suggèrent que les grandes valeurs de la résistance série et du facteur d'idéalité étaient causées par deux phénomènes: (i) les contacts non ohmiques Au / pérovskite et Au / c-Si, et (ii) la présence d'une forte densité de pièges à l'interface.

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente thèse porte sur les couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En effet, les matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues depuis une dizaine d'années comme des matériaux alternatives pour la conversion photovoltaïque en raison de leur simplicité de mise en œuvre et de leurs excellentes propriétés structurales, électriques et optiques.

Ce travail peut être subdivisé en trois parties principales:

La première partie est dédiée à l'élaboration et la caractérisation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Dans ce contexte, nous avons déposé deux séries de couches pérovskites sur des substrats en verre par la technique spin-coating en utilisant deux solvants différents ; le N-N diméthylformamide (DMF) et un mélange de N-N diméthylformamide et diméthylsulfoxyde (DMSO). Nous avons également fait varier la vitesse de centrifugation : 750, 1000, 1500 et 2000tr/min. Les couches déposées ont subies immédiatement un chauffage de 70°C à l'air ambiant pendant 40 min. Plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser ces couches à savoir la diffraction des rayons X, La microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman, la spectroscopie UV et la caractérisation électrique à deux pointes. Les analyse sont révéler que les couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisées sont une structure perovskite tetragonale avec une bonne cristallinité, des gaps optiques autour de 1.5 eV et des résistivités électriques élevées. En outre, nous avons remarqué que les couches de la série (DMF+DMSO) sont plus épaisses. Les images MEB ont montré que les couches sont poreuses avec différentes morphologies en forme de fleurs, de papillons et de bâtonnets. Ceci a été expliqué par un phénomène compétitif entre la force centrifuge d'une part et la viscosité de la solution et la tension de surface d'autre part. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs pour des couches pérovskites déposées sur des substrats compacts. La porosité observée nous a permis d'expliquer l'allure des spectres de Transmittance. Ces derniers ont été utilisés par la suite pour évaluer la porosité des films réalisés.

La deuxième partie traite la dégradation des couches réalisées. En effet, l'instabilité des matériaux pérovskites hybrides sous l'influence de l'humidité, l'oxygène, les rayons UV et la température est un problème majeur qui entrave le progrès de l'application de ces matériaux dans les cellules solaires. Les couches pérovskites réalisées ont été conservées à l'obscurité et à l'air ambiant pendant une année. La dégradation de ces couches causée principalement par

Conclusion générale

l'humidité et qui s'est manifestée par une décoloration, a été attribuée à la décomposition du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ produisant PbI_2 , I_2 , Pb et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Nous avons également évalué la dégradation des couches en calculant l'écart relatif entre les pics DRX les plus intenses de la phase pérovskite avant et après dégradation ($\frac{\Delta I}{I_0}$). Les résultats ont montré que la dégradation est plus importante pour la série DMF et elle s'accroît avec l'augmentation de la vitesse de centrifugation. Cette étude nous a permis de suggérer que la dégradation croît linéairement avec l'augmentation du rapport (porosité/épaisseur de la couche).

La dernière partie est consacrée à la réalisation et la caractérisation de l'hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$. Cette dernière est obtenue par une simple déposition d'une couche pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sur un substrat au Si de type P. La métallisation en or a été faite par pulvérisation cathodique. Nous avons étudié la structure réalisée à travers les trois caractéristiques I-V, C-V et G-f. La courbe I-V obtenue est une caractéristique typique d'une jonction PN. Cette caractéristique a été exploitée pour déterminer le facteur d'idéalité, la résistance série, le courant de saturation et la barrière de potentiel. Le facteur d'idéalité et la résistance série sont respectivement 19 et 2.9 k Ω . Ces larges valeurs ont été expliquées par la porosité de la couche pérovskite, les contacts non-ohmiques (Au-Si et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$) et les états d'interface. Nous avons également étudié l'interface à travers la caractéristique G-f en évaluant la densité des états d'interface N_{ss} et la constante du temps τ . Elles sont respectivement 2,8 *10⁹ eV.cm⁻² et 1,16*10⁻⁸s.

Références

Références

- [1]MECHERI.Abdelssalem »simulation d'une cellule photovoltaïque a base d'hétérojonction », Mémoire Master Université KASDI MERBAH, Ouargla, Algérie, 2015.
- [2] Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E, "Applied Photovoltaic", Bridge Printer, Sidney, (1994).
- [3] H. Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Dunod, Paris, (2009).
- [4] M. Wang, "High Efficiency Single-and Polycrystalline Silicon Solar Cells Using ACJHIT Structure», Springer, USA, (2014).
- [5] Ed. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires." Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences 9: 561-567 (1839)
- [6] S. M. Sze, "Physics of semiconductor Devices", second edition, Copyright. C. by john, Wiley and Son, Inc.(1981)
- [7] M3P Solar : Réalisation de Parc Solaire, Le « Photovoltaïque», (2009).
- [8] Bernard SPINNER, Edouard FABRE, Jean Claude MULLER, Une Politique De Recherche Et Développement Pour Des Energies Durables, « Les Composants photovoltaïques pour la production d'énergie », (2003).
- [9]Mimoune. Oukachmih, Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques Thèse de Doctorat, Toulouse France (2003).
- [10] IEA, «International Energy Agency» Chirat, Paris, (2014).
- [11] L. Biniek, thèse en doctorat, Strasbourg. Université de Strasbourg, (2010).
- [12]R. Guillo, «les différents types de cellules photovoltaïques» <http://www.ecosources.info/dossiers/Types de cellules photovoltaïques>. (2014)
- [13] SOLER, «les technologies du photovoltaïque» SOLER groupement, paris, (2012).
- [14]Solarforce, «une brève description de la technologie RST» <http://www.solarforce.fr/fr/technologie>. (2014).
- [15] Abdallah Benyoucef, « Développement de Surfaces à Base de Dioxyde De Titane par PVD Pour Une Application Aux Cellules Solaires», Thèse de doctorat, Paris VI, (2008).
- [16] V. DELONG, «le point sur les différents types de cellules photovoltaïques» (2012).
- [17]M. Green, « Solar Cell Efficiency Tables» Progress in Photovoltaic: Research, (2011).
- [18] CRE, «Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène dans le Bade-Wurtemberg, chercheurs de laCRE», CRE Researchers, (2010).
- [19]S.Mehta, « PV Technology, Production and Cost Outlook: 2010-2015» Greentech Media Research, (2010).
- [20] Photonics, Nature, «future perspectives of photovoltaics» Nature publishing group, Tokyo, Japan (2010).
- [21] M. Gratzel, «Recent Advances in Mesoscopic Solar Cells,» Accounts of Chemical Research, pp. 1781-1798, (2009).
- [22] OrgaPVnet, «technology Roadmap Towards Stable & Low-cost Organic Based Solar Cells» OrgaPVnet, (2009).
- [23] Pérovskite structure <http://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite> (2019)
- [24] Arianna MARCHIORO « Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells » thèse de doctorat d'école polytechnique fédérale de Lausanne,Suisse,(2014).
- [25] M. Gratzel, Nat Mater. 13 (9), 838-842 ,(2014).

- [26] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells." *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051,(2009).
- [27] Kim, H.-S. et al. "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%" *.Sci Rep* ,2, 591 (2012).
- [28]G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar and T. C. Sum, *Nat. Mater.* 13 (5), 476-480 ,(2014).
- [29] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Gratzel. "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells:improved stability, reproducibility and high efficiency". *Energy & Environmental Science*, 9(6),1989- 1997, (2016).
- [30] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Qin Peng, A. Kumar Chandiran, B. Liu, Md. K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel, *Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells* , *J. Am. Chem. Soc.*,134, Pp. 17396–17399.(2012)
- [31] Y. Chen , M. He , J. Peng , Y. Sun and Z. Liang," Structure and Growth Control of Organic- Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: From Polycrystalline Films to Single Crystals" ,*Adv. Sci*, 3(4) , 1500392(2016)
- [32][http://www.unilim.fr/pages_perso/johann.boucle/P2/seminaires/JBoucl%20C3%A9Oral%20invite Hybrides JNPV 141212 final.pdf](http://www.unilim.fr/pages_perso/johann.boucle/P2/seminaires/JBoucl%20C3%A9Oral%20invite%20Hybrides%20JNPV%20141212%20final.pdf)
- [33] Sun et al " The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells ", *Energy Environ. Sci*,7, 399,(2014)
- [34] Ziyong Cheng and Jun Lin ," Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering" *Cryst Eng Comm* 12, 2646–2662,(2010)
- [35] K. Chondroudis and C. R. Kagan, " Organic inorganic electronics ". *IBM J. RES & DEV*, 45(1) :2945, (2001).
- [36]C. R. Kagan, D.B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopoulos, "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors". *Science*, 286 :945, (1999)
- [37] Tze Chien Sum Guichuan Xing, Nripan Mathews, Shuangyong Sun, Swee Sien Lim, Yeng Ming Lam, Michael Graetzel, Subodh Mhaisalkar, "Long- Range Balanced Electron and Hole Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃". *Science*, 342 :344,(2013).
- [38] Michael M. Lee, Joel Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takuro N. Murakami, and Henry J. Snaith." Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites". *Science*, 338(6107) :643-647, (2012).
- [39] Yang Yan Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin- Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells". *Science*, 345 :542, (2014).
- [40]NREL,NREL chart, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/\(2017\)efficiency-chart.png](http://www.nrel.gov/ncpv/images/(2017)efficiency-chart.png).
- [41] G.C. Papavassiliou, " Three- and low-dimensional inorganic semiconductors ". *Progress in Solid State Chemistry*, 25(3-4) :125-270, (1997).
- [42] Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto, " Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (CNH₂N+1NH₃)₂PbI₄ ". *Physical Review B*, 42(17) : 11099-11107, (1990)
- [43] Dongqin Bi, Soo-Jin Moon, Leif Haggman, Gerrit Boschloo, Lei Yang, Erik M. J. Johansson, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Gratzel, and Anders Hagfeldt, " Using

- a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures” . RSC Advances, 3(41) :18762, (2013).
- [44] Chonghea Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao, Ziming Guo, IUCr, Terakubo N., Mizuseki H., Kawazoe Y., Yoshikawa A., and Fukuda T. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 64(6) :702-707, (2008).
- [45] M. Rini et al. *Nature Reviews*. 449.72–74,(2007).
- [46]. R.D. Shannon et al, “ Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ”. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5),751-767 ,(1976).
- [47] Khaoula Jemli « «Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage » Thèse de doctorat, ENS Cachan ,France ,(2016)
- [48] N. G. Park, “Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology” *Mater. Today (Oxford, U. K.)* 18(2), 65-72, (2015).
- [49] G. Niu, X. Guo and L. Wang. “ Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells” . *J. Mater. Chem. A* 3, 8970-8980 ,(2015).
- [50] T. Baikie, Y. Fang, J.M. Kadro, M. K.Schreyer, F.Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel and T. J. White, “ Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃PbI₃ for solid state sensitised solar cell applications” . *J. Mater.Chem. A* 1, 5628-5641,(2013).
- [51]D. Weber. CH₃NH₃PbX₃, “ un system Pb (II) à structure pérovskite cubique. Recherche sur la nature. 33b, 1443-1445 ,(1978).
- [52] Y. Kawamura, H. Mashiyama and K. Hasebe, “ Structural Study on Cubic- Tetragonal Transition of CH₃NH₃PbI₃” . *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 1694-1697, (2002).
- [53] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, J.Y. Buzare and C. Legein, “ Hybrid perovskite resulting from the solid-state reaction between the organic cations and perovskite layers of alpha 1-(Br-(CH₂)₂-NH₃)₂PbI₄”,*Inorg.Chem.*46,6148–6154,(2007).
- [54]A.Poglitsch andD. Weber. “Dynamic disorder in methylammonium trihalogeno plumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy”,*J.Chem.Phys.*87, 6373-6378,(1987).
- [55] C. Quarti, E. Mosconi, J.M. Ball, V. D’Innocenzo, C. Tao, S. Pathak, H.J. Snaith, A. Petrozza and F. De Angelis, “ Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells”. *Energy Environ. Sci.*(2015).
- [56] Mitzi.D. B, Dimitrakopoulos. C. D and Kosbar.L. L ,” Structurally tailored organic-inorganic perovskites : optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors”. *Chem. Mater*, 13, 3728–3740, (2001)
- [57] Constantinos C. Stoumpos, Christos D. Malliakas, and Mercouri G. Kanatzidis. “Organic Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Unique Semiconductors, with Phase Transitions and Near-infrared Photoluminescent Properties”. *Inorganic Chemistry*, 52(15) :9019-9038,(2013)
- [58]Katsuhiko Hasebe Yukihiko Kawamura,Hiroyuki Mashiyama”Structural Study on Cubic-Tetragonal Transition of CH₃NH₃PbI₃”,*J. Phys.Soc,Jpn*,71(7),1694-1697, (2002).
- [59] H-s jung, & n-g park, “Perovskite solar cells: from materials to devices”. *Materials views*, 11 (1), 10–25,(2015).
- [60] I. P. Swainson, R. P. Hammond, C. Soulliere, O. Knop, and W. Massa, “ Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, CH₃NH₃PbBr₃. *J.Solid State Chemistry*, 176(1) :97-104, (2003).

- [61] R.E.Wasylishen, Osvald Knop, and J.B. Macdonald, “ Cation rotation in methylammonium lead halides”. *Solid State Communications*, 56(7):581-582,(1985).
- [62] Noriko Onoda-Yamamuro, Takasuke Matsuo, and Hiroshi Suga, “ Calorimetric and IR spectroscopic studies of phase transitions in methylammonium trihalogeno plumbates (II)” *J. Physics and Chemistry of Solids*, 51(12) :1383-1395, (1990).
- [63] Douglas H Fabini, Tom Hogan, Hayden A Evans, Constantinos C Stoumpos, Mercuri G Kanatzidis, and Ram Seshadri, “ Dielectric and thermodynamic signatures of low-temperature glassy dynamics in the hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ ”, *J. Physical chemistry letters*, 7(3):376,381, (2016).
- [64] T. Jesper Jacobsson, L. Josef Schwan, Mikael Ottosson, Anders Hagfeldt, and Tomas Edvinsson, “ Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction”, *Inorganic Chemistry*, 54(22) :10678-10685, (2015).
- [65] Claudio Q, Edoardo .M, James M. Ball, Valerio .D, Chen Tao, Sandeep , Henry J. S, Annamaria P, F.De Angelis, G. Gigli, R. Mosca, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Scлаuzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “ Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition : implications for perovskite solar cells ” . *Energy Environ. Sci.* 9(1),155-163,(2016).
- [66] T. Jesper Jacobsson, Wolfgang Tress, Juan-Pablo Correa-Baena, Tomas Edvinsson, and Anders Hagfeldt, “ Room Temperature as a Goldilocks Environment for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells : The Importance of Temperature on Device Performance”; *J. Physical Chemistry C*, 120 , (2016).
- [67] L. Etgar, P. Gao, P. Qin, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, “A hybrid lead iodide perovskite and lead sulfide QD heterojunction solar cell to obtain a panchromatic response” *J. of Mater Chemistry A*, 2, 11586–11590,(2014) .
- [68] Y. Wang, Y. Zhang, P. zhang and W. Zhang “High intrinsic carrier mobility and photon absorption in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ”, *J. Physical Chemistry Chemical Physics* ,(2015).
- [69] C.C.Stoumpos, C.D.Malliakas and M.G.Kanatzidis ” *Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties* ”, *Inorganic Chemistry*, 52(15), 9019–9038,(2013).
- [70] De Wolf. S, Holovsky. J, Moon.S.J, Löper. P, Niesen.B, Ledinsky. M, Haug. F.J, Yum. J.-H , Ballif. C “Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance”. *J. Phys. Chem. Lett*, 5, 1035–1039. (2014)
- [71] Jha, A. ; Duan, H.-G. ; Tiwari, V. ; Nayak, P. K. ; Snaith, H. J. ; Thorwart, M.; Miller, R. J. D, “ Direct observation of ultrafast exciton dissociation in lead iodide perovskite by 2D electronic spectroscopy” . *ACS Photonics*, 5, 852–860,(2018)
- [72] Johnston. M. B and Herz. L. M, “ Hybrid Perovskite for Photovoltaic: Charge-Carrier Recombination, Diffusion, and Radiative Efficiencies ”. *Accounts of Chemical Research*, 49, 146– 154, (2016)
- [73] Katia. ABDELBAKI « Spectroscopie Ultrarapide des 2D pérovskites hybrides » Thèse de doctorat, ENS Cachan France. (2014).
- [74] P. T. Herwig and K. Müllen “ A Soluble Pentacene Precursor: Synthesis, Solid-State Conversion into Pentacene and Application in a Field-Effect Transistor” *Adv. Mater.* 11 (6), 480-483, (1999).

- [75] C. Kagan, D. Mitzi and C. Dimitrakopoulos “Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors”, *Science*. 286 (5441), 945-947 , (1999).
- [76] D. B. Mitzi, C. Feild, Z. Schlesinger and R. Laibowitz, *J. Solid State. Chem.* 114 (1), 159- 163,(1995).
- [77] X. Hong, T. Ishihara and A. Nurmikko, “ Dielectric confinement effect on excitons in PbI₄ -based layered semiconductors ” , *Phys. Rev. B.* 45 (12), 6961-6964 (1992).
- [78] T. Hattori , T. Taira, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, “Highly efficient electroluminescence from a Heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound”. *Chem. Phys. Lett.* 254 (1–2), 103- 108 (1996).
- [79] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, “Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄”. *Appl. Phys. Lett.* 65 (6), 676-678,(1994).
- [80] T. Gebauer and G. Schmid, “Inorganic-organic Hybrid Structured LED’s ”, *J. inorganic and general chemistry.* 625 (7), 1124-1128 , (1999).
- [81] I. Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona and G. Papavassiliou, “Some unconventional organic-inorganic hybrid low-dimensional semiconductors and related light-emitting devices ”. *J. Phys. Chem C* 115(17), 8475–8483, (2011).
- [82] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa and Y. Arakawa , “ Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity ” *Phys. Rev. Lett.* 69 (23), 3314 , (1992).
- [83] M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. André, L. S. Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni and J. Staehli, “ The Physics of Semiconductor Microcavities ” *Nature.* 414 (6865), 731-735 (2001).
- [84] S. Christopoulos, G. Baldassarri Ho¨ger von Ho¨gersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, and J. J. Baumberg, “ Room-Temperature Polariton Lasing in Semiconductor Microcavities ” *Phys. Rev. Lett.* 98, 126405 , (2007).
- [85] N. Antoine-Vincent, F. Natali, D. Byrne, A. Vasson, P. Disseix, J. Leymarie, M. Leroux, F. Semond and J. Massies , “ Observation of Rabi splitting in a bulk GaN microcavity grown on silicon, *Phys. Rev. B.* 68 (15), 153313,(2003).
- [86] D. G. Lidzey, D. Bradley, M. Skolnick, T. Virgili, S. Walker and D. Whittaker, *Nature.* 395 (6697), 53-55, (1998).
- [87] T. Dammak, M. Koubaa, K. Boukheddaden, H. Bougzhala, A. Mlayah and Y. Abid “Two-Dimensional Excitons and Photoluminescence Properties of the Organic/Inorganic (4FC6H4C2H4NH3)₂[PbI₄] Nonmaterial” , *J. Phys. Chem. C.* 113 (44), 19305-19309, (2009).
- [88] A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte “Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors” , *Applied physics letters* 89 (17) , 1110 , (2006).
- [89] G. Lanty, A. Brehier, R. Parashkov, J.-S. Lauret and E. Deleporte, “ Strong exciton–photon coupling at room temperature in microcavities containing two-dimensional layered perovskite compounds ” *New. J. Phys.* 10 (6), 065007 , (2008).
- [90] K. Pradeesh, J. Baumberg and G. V. Prakash,” Strong exciton-photon coupling in inorganic-organic multiple quantum wells embedded low-Q microcavity ” *Opt. Express.* 17 (24), 22171-22178 ,(2009).
- [91] G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule and X. Lafosse, *Superlattices. Microst* “ UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity” . (1), 10-15 ,(2010).

- [92] J. Wenus, R. Parashkov, S. Ceccarelli, A. Brehier, J.-S. Lauret, M. Skolnick, E. Deleporte and D. Lidzey “Hybrid organic-inorganic exciton-polaritons in a strongly coupled microcavity”, *Phys. Rev. B.* 74 (23), 235212 (2006).
- [93] V. Agranovich, H. Benisty and C. Weisbuch, *Solid state. Commun.* 102 (8), 631-636, (1997).
- [94] U.S.D.Association, “ The Promise of Solid State Lighting for General Illumination ”. Optoelectronics Industry Development Association: Washington DC. (2002).
- [95] J. L. Wu, G. Gundiah and A. K. Cheetham, “Structure–property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting ” *Chem. Phys. Lett.* 441, 250, (2007).
- [96] W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars and R. Seshadri, “ Efficient and Color-Tunable Oxyfluoride Solid Solution Phosphors for Solid-State White Lighting ” *Adv. Mater.* 23, 2300 (2011).
- [97] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma and Q. Y. Zhang, “ Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties ”, *Mater. Sci. Eng., R* 71, 1–34 (2010).
- [98] E. R. Dohner, E. T. Hoke and H. I. Karunadasa, “Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters ” *J. Am. Chem. Soc.* 136 (5), 1718-1721 , (2014).
- [99] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw and H. I. Karunadasa, “ Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites ” , *J. Am. Chem. Soc.* 136 (38), 13154-13157, (2014).
- [100] Jiang, C.-S. ; Yang, M.; Zhou, Y. ; To, B. ; Nanayakkara, S. U. ; Luther, J. M.; Zhou, W. ; Berry, J. J. ; van de Lagemaat, J. ; Padture, N. P. ; Zhu, K. ; Al-Jassim, M. M, “ Carrier separation and transport in perovskite solar cells studied by nanometre-scale profiling of electrical potential” . *Nature Communications*, 6, 8397. (2015)
- [101] Green, M. A. ; Ho-Baillie, A. ; Snaith, H. J, “ The emergence of perovskite solar cells” . *Nature Photonics*, 8, 506–514,(2014)
- [102] Bowden.S, Honsberg, C « Photovoltaic Education Network » ; <https://http://www.pveducation.org> (2017).
- [103]. Thibaut DESRUES, “ Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière ” Thèse de Doctorat, L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 30/11/2009
- [104] Mathilde Bouchard. Pérovskites halogénées AMX₃ : synthèse, substitution cationique et étude structurale. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2018.
- [105] Eames, C. ; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F. ; O’Regan, B. C. ; Walsh, A. ; Islam, M. S. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6, 7497. 2015
- [106] Kim, H.-S. ; Park, N.-G. Parameters Affecting I–V Hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells : Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, 2927–2934. 2014
- [107] Tress, W. ; Marinova, N. ; Moehl, T. ; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K. ; Grätzel, M. Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells : the role of a compensated electric field. *Energy Environ. Sci.*, 8, 995–1004.3,2015
- [108] P. Cazenave « modélisation du transistor bipolaire intégré » dispositifs à hétérojonctions, hermès (traité egem), vol 2, 2004-2005.
- [109] Kroemer h. « theory of a wide gap emitter for transistors » *proc. Ire*: 1535-37, 1957.

- [110] Henry mathieu, « physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques ». Quatrième édition, masson, 2001
- [111] Khelifi samira, « modélisation d'une cellule solaire gal-xalxas(n)-gaas(i)- gaas(p) »
- [112] P. Viktorovitch « les composants de l'électronique et de l'optoélectronique intégrés» revue de physique appliquée, vol 25, pp.895-914, 1990
- [113] R. L. Anderson, solid state electron. 5, 341(1962)
- [114] R. H rediker, s. Stopek, and j. H. Ward. Solid state electron. 7,621, (1964)
- [115] D.bimberg, m.g.rundmann, n.n.ledentsov, «quantums dots heterostructures ». Wiley, 2001
- [116] Hichem lekiket « élaboration et caractérisation des Hétérojonctions à base de couches minces de zno et zns » . Universite mentouri – Constantine.2008.
- [117] S. Al-heniti, r. I. Badran, a. A. Al-ghamedi, and f. A. Al-agel, “electrical Properties of p-si/nzno nanowires heterojunction devices”, advanced science, Lettersvol. 41–5. (2011)
- [118] H.mathieu, ed masson (1987)
- [119] Schroeder d new york :wiley(1990)
- [120] M. Lyakas, r. Zaharia, and m. Eizenbergj. Appl. Phys. 78(9), (1995)
- [121] C. Mu and s. J. Fonash iee electron device lett. Vol. Edl-6, p.410, (1985)
- [122] Bing Cai, Yedi Xing, Zhou Yang, Wen-Hua Zhang, and Jieshan Qiu. High “ performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites ” . Energy & Environmental Science, 6(5) :1480,(2013).
- [123] Konrad Wojciechowski, Michael Saliba, Tomas Leijtens, Antonio Abate, and Henry J Snaith. “Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency”. Energy Environ. Sci., 7(3) :1142-1147, (2014).
- [124] Qi Wang, Yuchuan Shao, Qingfeng Dong, Zhengguo Xiao, Yongbo Yuan, and Jinsong Huang. “Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-proce ”. Energy Environ. Scin 7(7) :2359-2365, (2014).
- [125] H. H. Fang, R. Raissa, M. Abdu-Aguye, S. Adjokatse, G.R. Blake, J. Even and M. A Loi. Photophysics of Organic-Inorganic Hybrid Lead Iodide Perovskite Single Crystals. Adv. Funct. Mater. 25 (16), 2378-2385 (2015).
- [126] Jeong-hyeok Im, Hui-seon Kim, and Nam-gyu Park. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells : One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. APL Materials, 2, 2015.
- [127] Dongqin Bi, Soo-Jin Moon, Leif Haggman, Gerrit Boschloo, Lei Yang, Erik M. J. Johansson, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Gratzel, and Anders Hagfeldt. “ Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH₃NH₃PbI₃) for thin film solar cells based on ZrO₂ and TiO₂ mesostructures” . RSC Advances, 3(41) :18762, (2013)
- [128] Matthew R Leyden, Luis K Ono, Sonia R Raga, Yuichi Kato, Shenghao Wang, and Yabing Qi. “ High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition” . J. Mater. Chem. A, 2(44) :18742-18745, (2014).
- [129] David B. Mitzi. “ Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials ” J . Chem of Mate, 13(10) :3283{3298, (2001).
- [130] Khaoula Jemli. « Synthèse et auto-assemblage de molécules de pérovskite pour la photonique et le marquage ». Thèse de Doctorat Universities Paris-Saclay,. France. (2016).
- [131] Jeong-hyeok Im, Hui-seon Kim, and Nam-gyu Park. “Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃” . APL Materials, 2, (2015).

- [151] Charles S. Williams and Orville Bechlund, *Optics: A Short Course for Engineers and Scientists* 99th Edition, John Wiley & Sons (1972).
- [152] M. Sima, E. Vasileb and M. Sima, *Materials Research Bulletin* 89 89-96. (2017)
- [153] Stenzel, Olaf. "The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction Springer. P.214. ISBN 978-3-540-27905-1 (2005).
- [154] Tauc, J. "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si". *Materials Research Bulletin*. 3: 37-46. (1968).
- [155] T. Gungor, H. Tolunay, "Drift mobility measurements in a-SiN_x:H" *J. Non-cryst. Solids*. 282 197-202, (2001).
- [156] T. A. Sagade, R. Sharma, "Copper sulphide (Cu₂S) as an ammonia gas sensor working at room temperature", *Sensors and Actuators B*, 133 135-143. (2008).
- [157] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B103* 9- 15. (2003).
- [158] Meriem MESSAOUDI «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces SnS, Thèse de doctorat Constantine (2016).
- [159] N. Attaf «Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si:H», Thèse de doctorat d'état, université Constantine (2003).
- [160] Hood, D. Hoffman, Y. Wei, F. Fuchs and M. Razeghi "Capacitance-voltage investigation of high-purity InAs/GaSb superlattice photodiodes" *Appl. Phys. Lett.*, 88, 052112 (2006)
- [161] R. Herberholz, M. Igalson, H.W. Schock, "Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy" *J. Appl. Phys.* 83 (1998).
- [162] H.M. Baran, A. Tataroğlu, "Determination of interface states and their time constant for Au/SnO₂/n-Si (MOS) capacitors using admittance measurements" *Chin. Phys. B* 22 047303, (2013).
- [163] Vincent, D. Bois, P. Pinard, "Conductance and capacitance studies in GaP Schottky barriers" *J. Appl. Phys.* 46 5173, (1975).
- [164] <http://zmm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension> (accessed: June 2015).
- [165] M. R. Ahmadian-Yazdi, A. Rahimzadeh, Z. Chouqi, Y. Miao, M. Eslamian, "Viscosity, surface tension, density and contact angle of selected PbI₂, PbCl₂ and methylammonium lead halide perovskite solutions used in perovskite solar cells, *AIP Advances* 8, 025109 (2018).
- [166] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Database, August, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>.2019
- [167] A. S. Benjamin, J. Foley, J. J. Choi, M. C. Gupta, "Charge transport in bulk CH₃NH₃PbI₃ perovskite, *Journal of Applied Physics* 119, 074101, 2016.
- [168] J. J. Choi, X. Yang, Z. M. Norman, S. J. L. Billinge, J. S. Owen, "Structure of Methylammonium Lead Iodide Within Mesoporous Titanium Dioxide: Active Material in High-Performance Perovskite Solar Cells" *Nano Lett.*, 14, 127. 2014
- [169] J. Yu, X. Chen, Y. Wang, H. Zhou, M. Xue, Y. Xu, Z. Li, C. Ye, J. Zhang, P. A. van Aken, P. D. Lundac, H. Hao Wang, "A high-performance self-powered broadband photodetector based on a CH₃NH₃PbI₃ perovskite/ZnO nanorod array heterostructure" *J. Mater. Chem. C*, 47, 7302. 2016
- [170] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yana, S. Yang, "All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays" *Nanoscale*, 5, 3245. 2013

- [171] Z. Liang, S. Zhang, X. Xu, N. Wang, J. Wang, X. Wang, Z. Bi, G. Xu, N. Yuanc, J. Ding, A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells *via* spray deposition under ambient conditions, *RSC Adv.*, 5, 60562, 2015
- [172] J. Kim, n. Parkb, j. S. Yun, s. Huang, m. A. Green and a. W.y. ho-baillie, solar energy materials & solar cells 162 41–46. (2017)
- [173] V. B. Kumar, L. Gouda, Z. Porat and A. Gedanken, Sonochemical synthesis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite ultrafine nanocrystal sensitizers for solar energy applications *Ultrasonics Sonochemistry* 32 54-59. (2016)
- [174] C. Barugkin, J. Cong, T. Duong, S. Rahman, H. T. Nguyen, D. Macdonald, T.P. White and Kylie R. Catchpole, Ultralow Absorption Coefficient and Temperature Dependence of Radiative Recombination of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite from Photoluminescence *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (5) 767-772. (2015)
- [175] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells” *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051, (2009).
- [176] Shuangyong Sun, Teddy Salim, Nripan Mathews, Martial Duchamp, Chris Boothroyd Guichuan Xing, Tze Chien Sumbce and Yeng Ming Lam “The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells” *Energy Environ. Sci.* 7, 399(2014)
- [177] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park and Nam-Gyu Park “6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell”, *Nanoscale*, 3, 4088(2011).
- [178] Eran Edri, Saar Kirmayer, David Cahen, and Gary Hodes. High open-circuit voltage solar cells based on organic{inorganic lead bromide perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(6):897{902, 2013.
- [179] Yixin Zhao and Kai Zhu. Charge transport and recombination in perovskite (ch₃nh₃) pbi₃ sensitized tio₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(17):2880,2884, 2013.
- [180] Byung-wook Park, Bertrand Philippe, Torbj•orn Gustafsson, K_ari Sveinbj•ornsson, Anders Hagfeldt, Erik MJ Johansson, and Gerrit Boschloo. Enhanced crystallinity in organic{inorganic lead halide perovskites on mesoporous tio₂ via disorder{order phase transition. *Chemistry of Materials*, 26(15):4466,4471, 2014.
- [181] Guangda Niu, Wenzhe Li, Fanqi Meng, Liduo Wang, Haopeng Dong, and Yong Qiu. Study on the stability of ch₃nh₃pbi₃ and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3):705{710, 2014.
- [182] Wenzhe Li, Jiaoli Li, Liduo Wang, Guangda Niu, Rui Gao, and Yong Qiu. Post modification of perovskite sensitized solar cells by aluminum oxide for enhanced performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38):11735,11740, 2013.
- [183] Pablo Docampo, Fabian C Hanusch, Nadja Giesbrecht, Philipp Angloher, Alesja Ivanova, and Thomas Bein. Influence of the orientation of methylammonium lead iodide perovskite crystals on solar cell performance. *APL Materials*, 2(8):081508, 2014.
- [184] M. Baibarac, I. Smaranda, M. Scocioreanu, R. A. Mitran, M. Enculescu, M. Galatanu, I. Baltog, *Mater. Res. Bull.*, 70, 762, 2015
- [185] D. Acuna, B. Krishnani, S. Shajli, S. Sepulveda, J. L. Menchaca, *Bull. Mater. Sci.*, 39, 1453, 2016
- [186] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, F. De Angelis” The Raman Spectrum of the CH₃NH₃PbI₃ Hybrid Perovskite: Interplay of Theory and Experiment” *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 279, 2014

- [187] A. Y. Lee, D. Y. Park, M. S. Jeong, “Correlational study of halogen tuning effect in hybrid perovskite single crystals with Raman scattering, X-ray diffraction, and absorption spectroscopy” *J. Alloy. Compd.*, 738, 239. 2018
- [188] Yantao shi ,ch₃nh₃pbi₃ and ch₃nh₃pbi₃-xclx in planar or mesoporous perovskite solar cells: comprehensive insight into the dependence of architecture on performance. *J of physical chemi.c.* ,2015
- [189] Ki-hwan hwang, “ the influence of dmsO and ether via fast-dipping treatment for a perovskite solar cell” *Solar Energy Materials and Solar Cells* ,180, 15 386-395,2018
- [190] D. X. Kun, L. X. Min, G. X. Dong, Z. S. De, H. Y. Di and L. H. Ran, *Acta Phys. Chim. Sin* 31 (3), 576-582. (2015)
- [191] Jin hyuckheo, jun hong noh, tarak n. Mandal, choong-sun lim, jeong ah Chang, yong hui lee, hijung kim, arpitasarkar, and sang il seok, “ efficient Inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound And polymeric hole conductors”, *nature photonique*, (2013)
- [192] Saikie, t. ; fang, y. ; kadro, j. M.; schreyer, m.; wei, f. ; mhaisalkar, s. G. ; graetzel, m.; white, t. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (ch₃nh₃) pbi₃ for solidstate sensitized solar cell applications. *J. Mater. Chem. A*, 1, 5628–5641. 2013
- [193] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, “ Electron-hole diffusion lengths exceeding 1micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber” *Science* 342. (2013)
- [194] F. F. Wang, D. Meng, X. Li, Z. Zhu, Z. Fu and Y. Lu, *Applied Surface Science* 357,391- 396 ,(2015)
- [195] M. Lyu, J. H. Yun, R. Ahmed, D. Elkington, Q. Wang, M. Zhang, H. Wang, P. Dastoor and L. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 453 ,9-14,(2015)
- [196]S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem and L. Etgar. Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar. *J. Mater. Chem. A3*, 9171- 9178 (2015).
- [197]S. Wozny, M. Yang, A.M. Nardes, C.C. Mercado, S. Ferrere; M.O. Reese, W. Zhou and K. Zhu. Controlled Humidity Study on the Formation of Higher Efficiency Formamidinium Lead Triiodide-Based Solar Cells. *Chem. Mater.* 27, 4814-4820 (2015).
- [198] T.M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, P.P. Boix and T. Baikie. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 118, 16458–16462 ,(2014).
- [199]W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li and Y. Qiu. Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination. *J. Mater. Chem. A* 2, 13587–13592 (2014).
- [200]G.D. Niu, W.Z. Li, F.Q. Meng, L.D. Wang, H.P. Dong and Y. Qiu. Study on the Stability of CH₃NH₃PbI₃ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All- Solid-State Hybrid. *J. Mater. Chem. A*, 2, 705–710 (2014)
- [201]T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee and H.J. Snaith. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* 4, 2885 (2013).
- [202] R.K. Misra, S. Aharon, B. Li, D. Mogilyansky , I. Visoly-Fisher, L. Etgar and E.A. Katz. Temperature- and Component-Dependent Degradation of Perovskite Photovoltaic Materials under Concentrated Sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 326–330 (2015).

- [203] F. Matsumoto, S.M. Vorpahl, J.Q. Banks, E. Sengupta and D.S. Ginger. Photodecomposition and Morphology Evolution of Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 119, 20810–20816, (2015).
- [204] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J. M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia and Y. B. Cheng. Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *J. Mater. Chem. A* 3, 8139–8147, (2015).
- [205] J.H. Noh, S.H. Im; J.H. Heo, T.N. Mandal and S.I. Seok. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* 13, 1764–1769 (2013)
- [206] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas and H. J. Snaith. Carbon Nanotube/ Polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Lett.* 14, 5561–5568 (2014).
- [207] G.E. Eperon, S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, B.J. Bruijnaers, J.J. van Franeker, D.W. deQuilettes, S. Pathak, R.J. Sutton, G. Grancini, D.S. Ginger, R.A.J. Janssen, A. Petrozza, and H.J. Snaith. The Importance of Moisture in Hybrid Lead Halide Perovskite Thin Film Fabrication. *ACS Nano* 9, 9380–9393 (2015).
- [208] J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. van Schilfgaarde and A. Walsh. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters* 14, 2584–90 (2014).
- [209] T.B. Songa, Q. Chena, H. Zhoua, S. Luoa, Y. (Michael) Yanga, J. You, Y. Yanga. Unraveling film transformations and device performance of planar perovskite solar cells. *Nano Energy* 12, 494–500 (2015).
- [210] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang. Interface engineering of highly efficient perovskites solar cells. *Science*. 345, 542–546 (2014).
- [211] J. You, Z. Hong, Y. (Michael) Yang, Q. Chen, M. Cai, T. B. Song, C.C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou and Y. Yang. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility. *ACS Nano* 8, 1674–1680 (2015).
- [212] H. Gao, C. Bao, F. Li, T. Yu, J. Yang, W. Zhu, X. Zhou, G. Fu and Z. Zou. Nucleation and Crystal Growth of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites under Different Relative Humidity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 9110–9117 (2015).
- [213] S.K. Pathak, A. Sepe, A. Sadhanala, F. Deschler, A. Haghighirad, N. Sakai, K. C. Goedel, S.D. Stranks, N. Noel, M. Price, S. Huttner, N.A. Hawkins, R.H. Friend, U. Steiner and H.J. Snaith. Atmospheric Influence upon Crystallization and Electronic Disorder and Its Impact on the Photophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* 9, 2311–2320 (2015).
- [214] S.R. Raga, M.C. Jung, M.V. Lee, M.R. Leyden, Y. Kato, and Y. Qi. Influence of Air Annealing on High Efficiency Planar Structure Perovskite Solar Cells. *Chem. Mater.* 27, 1597–1603 (2015).
- [215] T. Leijtens, G.E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M.M. Lee and H.J. Snaith. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal trihalide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* 4, 2885 (2013).
- [216] S.K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K.C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S.I. Watanabe, D.J. Hollman, N. Noel, A. Sepe, U. Wiesner, R. Friend, H.J. Snaith and U. Steiner. Performance and Stability Enhancement of Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells by Al Doping of TiO₂. *Adv. Funct. Mater.* 24, 6046–6055 (2014).

- [217] I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, and H.I. Karunadasa. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 11232–11235, (2014).
- [218] K. Yao, X. Wang, F. Li and L. Zhou. Mixed perovskite based on methyl-ammonium and polymeric-ammonium for stable and reproducible solar cells. *Chem. Commun.* 51, 15430-15433, (2015).
- [219] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Peng and L. Han. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.* 7, 2934–2938, (2014).
- [220] Ghada Abdelmageed, Cameron Mackeenb, Kaitlin Hellierb, Leila Jewellb, Lydia Seymourb, Mark Tingwaldb, Frank Bridgesb, Jin Z. Zhanga, Sue Carterb, “Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174, 566–571 (2018).
- [221] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, “Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques,” *ACS Nano* 9, 1955 (2015).
- [222] J. A. Christians, P. A. M. Herrera, and P. V. Kamat, “Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air,” *J. Am. Chem. Soc.* 137, 1530 (2015).
- [223] A. Al Mamun, Y. Mohammed, T. T. Ava, G. Namkoong, and A. A. Elmustafa, “Influence of air degradation on morphology, crystal size and mechanical hardness of perovskite film,” *Mater. Lett.* 229, 167 (2018).
- [224] M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, and L. Laanab, “Improving UV stability of MAPbI_3 perovskite thin films by bromide incorporation,” *J. Alloys Compd.* 746, 391 (2018).
- [225] Y. Li, X. Xu, C. Wang, B. Ecker, J. Yang, J. Huang, and Y. Gao, “Light-induced degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid perovskite thin film,” *J. Phys. Chem. C* 121, 3904 (2017).
- [226] G. Abdelmageed, C. Mackeen, K. Hellier, L. Jewell, L. Seymour, M. Tingwald, F. Bridges, J. Z. Zhang, and S. Carter, “Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 174, 566 (2018).
- [227] G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, and Y. Qiu, “Study on the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells,” *J. Mater. Chem.* 2, 705 (2013).
- [228] N. H. Nickel, F. Lang, V. V. Brus, O. Shargaieva, and J. Rappich, “Influence of radiation on the properties and the stability of hybrid perovskites,” *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700158 (2017).
- [229] Dualeh A, Gao P, Seok S, Nazeeruddin M, Grätzel M. “Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters”, *Chem Mater*; 26:6160–4, 2014.
- [230] S. Wheeler, J. R. Durranta, and S. A. Haque, “Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci.* 9, 11850 (2016).
- [231] S. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M. C. Schubert, S. W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H. S. Lee, and D. Kim, “UV degradation and recovery of perovskite solar cells,” *Sci. Rep.* 6, 38150 (2016).

- [232] B. L. Oksengendler, O. B. Ismailova, M. B. Marasulov, and I. Z. Urolov, "On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic-inorganic perovskites," *Appl. Sol. Energy* 50, 255 (2014).
- [233] G. Abdelmageed, L. Jewell, K. Hellier, L. Seymour, B. Luo, F. Bridges, J. Z. Zhang, and S. Carter, "Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 109, 233905 (2016).
- [234] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, and S. A. Haque, "The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers," *Angew. Chem., Int. Ed.* 54, 8208 (2015).
- [235] Y. Shi, CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbI₃-XCIX in planar or mesoporous perovskite solar cells: comprehensive insight into the dependence of architecture on performance, *J. Phys. Chem C*, 119, 28, 15868 - 15873. (2015)
- [236] J. M. Shah, y.-l. Li, th. Gessmann and e. F. Schubert" Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2.0$) in AlGaIn/GaN p-n junction diodes" *Journal of Applied Physics* 94, 2627, 2003
- [237] Ma Jing-Jing¹, Jin Ke-Xin¹, Luo Bing-Cheng¹, Fan Fei¹, Xing Hui¹, Zhou Chao-Chao¹ and Chen Chang-Le¹" Rectifying and Photovoltage Properties of ZnO:Al/p-Si Heterojunction" *chin. Phys. Lett.*, 27, 107304, (2010)
- [238] F.Z. Boutebakh, M. Lamri Zeggar, N. Attaf, M.S. Aida, Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, *Optik* 144, 180-190. (2017)
- [239] N. K. Raddy, Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim and Y. B. Hahn, Behavior of n-ZnO nanorods/p-Si heterojunction devices at higher temperatures *Appl. Phys. Lett.*, 92, 043127. (2008)
- [240] S. Mridha, D. Basak, Ultraviolet and visible photoresponse properties of n-ZnO/p-Si Heterojunction, *J. Appl. Phys.*, 101, (2007) 083102.
- [241] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, N. Miura, Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound (CH₃NH₃)PbI₃, *Phys. B Condens. Matter.* 201, (1994).
- [242] Roderick E H, *Metal Semiconductor Contacts* London (Oxford Press), 1978.
- [243] A. Tataroglu & R. E. Uyar, Analysis of density and constant time of interface state of MIS device, *INDIAN J PURE & APPL PHYS*, 54, 374-378, (2016).
- [244] H. M. Baran and A. Tataroglu, Determination of interface states and their time constant for Au/SnO₂/n-Si (MOS) capacitors using admittance measurements, *Chin. Phys. B*, 22(4), (2013).

Articles Publiés

Solvent and Spinning Speed Effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Deposited by Spin Coating

Itidal Belaidi, Fatima Khelfaoui, Nadhir Attaf, Assia Azzizi, and Mohammed Salah Aida*

Herein, methylammonium lead triode ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite thin films are prepared by the one-step deposition spin-coating process on glass substrates. The effects of solvent nature and speed centrifugation on films' morphology and structure are investigated. Two solvents are used: *N,N*-dimethyl formamide (DMF) and a mixture of dimethyl sulfoxide (DMSO) with DMF. The spinning speed varies in the range 700–2000 rpm. Scanning electron microscopy (SEM) observations reveal that the prepared films are not continuous with variable morphologies; the films are formed with elongated fibers. X-ray diffraction (XRD) analysis confirms the tetragonal structure of the prepared perovskite. The film structure is also investigated by Raman spectroscopy. The film's optical properties are studied using UV spectroscopy. The results indicate that solvent nature and spinning velocity alter film morphology. With increasing spinning velocity, the films' porosity increases. The films' formation is controlled by the competition between the radial force due to spinning velocity and resistive force due to solution viscosity.

1. Introduction

Recently, organometallic lead halide materials have emerged as a promising solution for photovoltaic conversion that combines low-cost synthesis and large conversion efficiency. Since 2009, a great interest has been paid to organometallic lead halide perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, where $X=\text{Br}$ and Cl) films that have proved to have a high performance in photovoltaic conversion with power conversion efficiency exceeding 22%^[1,2] and light-emitting diodes^[3,4] and laser applications.^[5] Among these inorganic–organic hybrid perovskite family, methylammonium lead triiodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) was first used for solar cell applications.^[6–8] Perovskite materials combine the properties of inorganic and organic materials, resulting in excellent qualities

such as direct bandgap, high absorption coefficient, low exciton binding energy,^[9] and large carrier diffusion lengths of 100 nm, which can reach 1000 nm by introducing chlorine.^[10–12] However, they do not exceed 10 nm for inorganic materials. All these properties are closely related to the films' structural properties. In photovoltaic conversion, perovskite layers were used as absorber materials on mesoporous TiO_2 or Al_2O_3 . Recently, attention was focused on planar solar cell structure due to its low temperature processing. The efficiency of perovskite solar cells has increased significantly in a very short time, from 3.8% in 2009^[13] to 22.1% in 2016,^[14] which is comparable with crystalline silicon solar cells.^[15]

Several perovskite thin-film deposition techniques have been used, such as spin-coating processes,^[16–19] doctor-blade,^[20]

vapor-assisted solution process,^[21–23] and ultrasonic spray deposition.^[24–26] The synthesis of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite by means of spin coating can be achieved through two methods: a “one-step” synthesis, which is achieved by spin coating of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 solution mixture followed by films' crystallization through annealing at 70–150 °C,^[18,27,28] and a “two-step” process based on spin coating of a PbI_2 film followed by the film dipping into a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ solution producing the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite without annealing.^[6,19,29–31] The “two-step” synthesis process is a simple and versatile method for efficient solar cell production. However, in the latter process, the synthesis is difficult to control as the perovskite grows extremely fast in the solution. Therefore, dipping times are usually less than 1 min.^[6,32–34] Actually, perovskite thin films, prepared on

Dr. I. Belaidi, Dr. F. Khelfaoui, Prof. N. Attaf
Equipe Couche Minces et Environnement
Faculté de Science
Université Frères Mentouri
Constantine, Algeria

Dr. F. Khelfaoui
Département de Génie Industriel
Faculté Sciences et Technologie
Université Abbas Laghrour
Khenchela, Algeria

Dr. A. Azzizi
Materials Science and Applications Unit
University Mentouri Constantine1
Constantine, Algeria

Prof. M. S. Aida
Department of Physics
Faculty of Science
King Abdulaziz University
Jeddah, Saudi Arabia
E-mail: aida_salah2@yahoo.fr, meida@kau.edu.sa

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.201900340>.

DOI: 10.1002/pssa.201900340

Prof. M. S. Aida
Center of Nanotechnology
King Abdulaziz University
Jeddah, Saudi Arabia

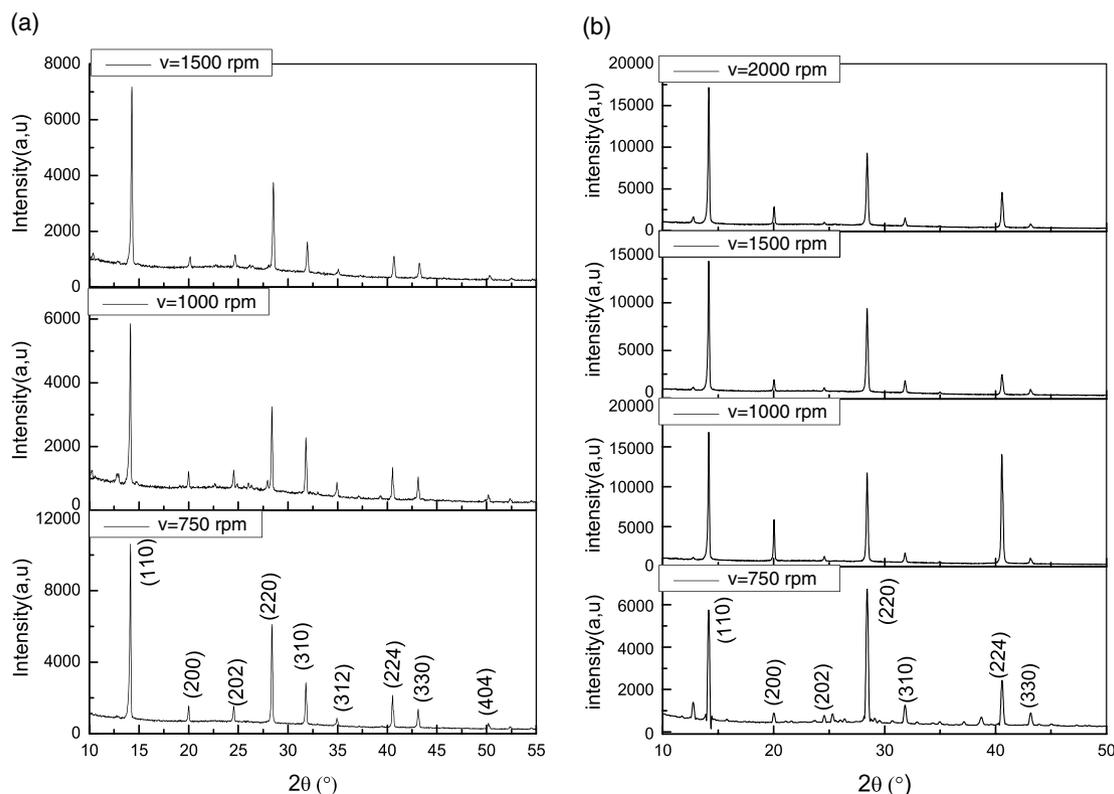


Figure 1. XRD patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited with two different solvents: a) DMF and b) DMF + DMSO.

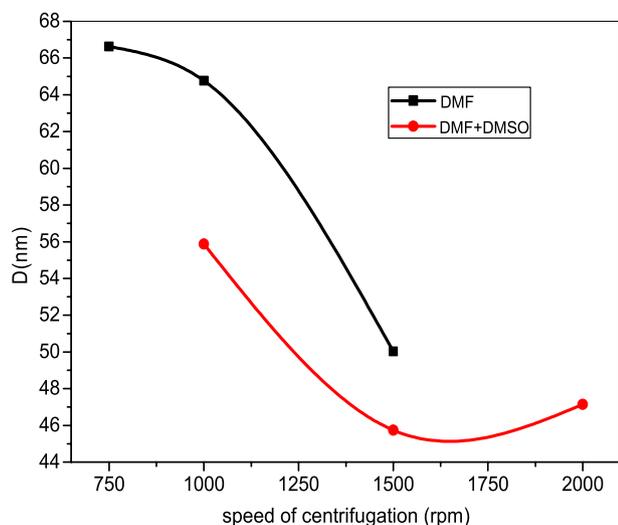


Figure 2. Variation of crystallites size in films prepared at different spinning velocities with different solvents.

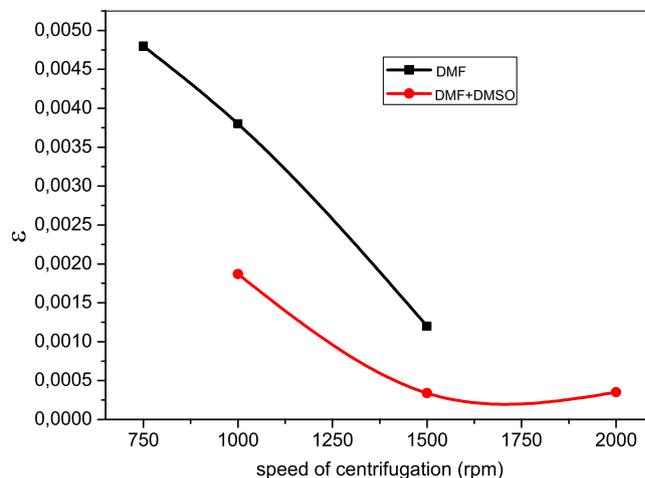


Figure 3. Variation of strain in films prepared at different spinning velocities with different solvents.

a flat substrate by the spin-coating technique, suffer from pin-holes and the reduced surface coverage, which may affect photovoltaic cell performance. Since these methods are liquid-based methods, the liquid properties such as viscosity, surface tension, and density of the solution affect seriously the resulting films' properties, especially the growth mechanism and film morphology.^[34] Beside this, in spin coating, the radial force due to

spinning velocity controls the liquid dynamics and film thinning. For example, spin-coated film's thickness is proportional to the square root of solution viscosity and the inverse of the squared spin speed.^[35] A recent report highlighted the influence of the choice of lead salt on perovskite formation.^[32,34] The growth mechanism of perovskite films on a flat substrate is not yet well understood. Despite the increasing volume of research dealing with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite, little is known about the influence of deposition parameters in the spin-coating technique.

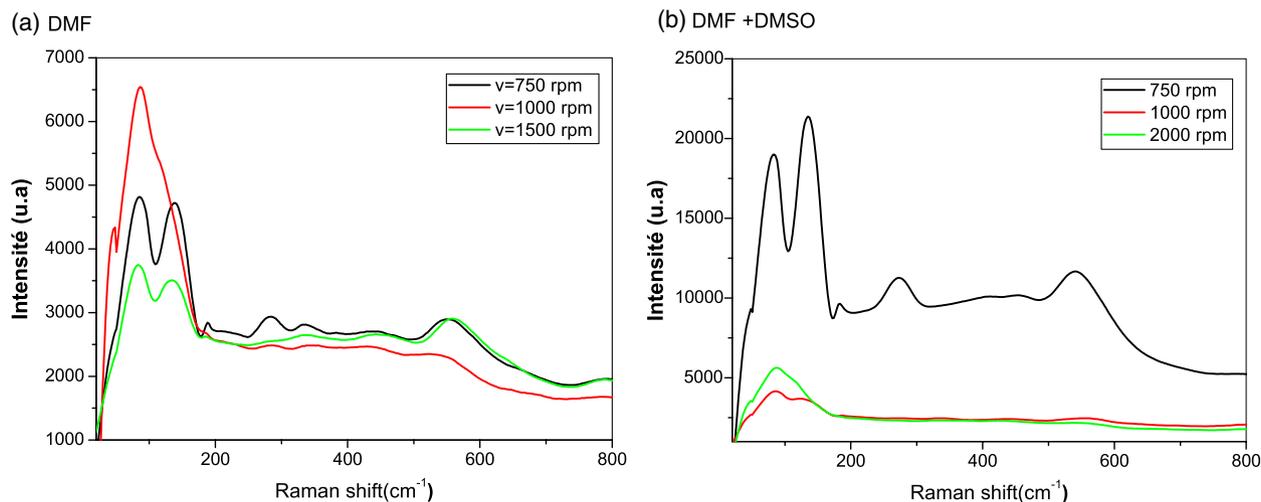


Figure 4. Raman spectrum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films prepared with different speeds and solvents: a) DMF and b) (DMF + DMSO).

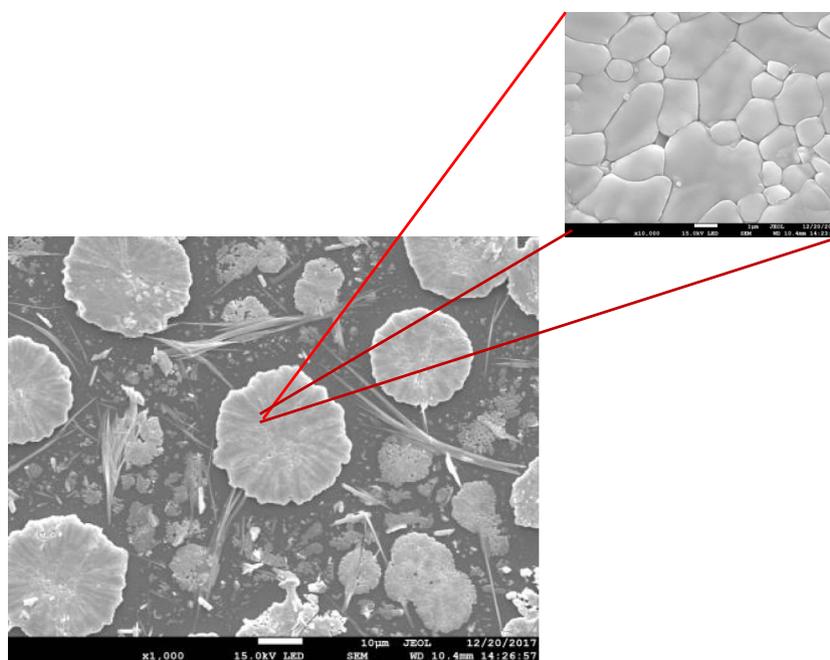


Figure 5. Magnified SEM image of film surface, prepared with DMF solvent at 1000 rpm, showing the polycrystalline aspect of the disk.

In this article, we report the effects of solvent's nature and spinning velocity on the structural and optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films deposited on glass substrates. The films were prepared in ambient air by one-step spin-coating process.

2. Results and Discussion

2.1. Structural Properties

In **Figure 1a,b** we present the XRD patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films prepared with *N,N*-dimethyl formamide (DMF)

and (DMF + dimethyl sulfoxide, DMSO) solvents and different spinning speeds. All films are polycrystalline; their XRD patterns are composed of different diffraction peaks originating from the planes (110)(200)(202)(220)(320)(312)(224)(330) and (404) assigned to the tetragonal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites. It is well known that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films are characterized by the presence of different orientations in their XRD pattern as reported by several authors.^[36–39] The absence of the peak located at 12.65, assigned to the (001) diffraction peak of PbI_2 , indicated the high level of phase purity of the perovskite.^[40]

There is no noticeable difference between the patterns of films prepared with the different solvents except that the diffraction

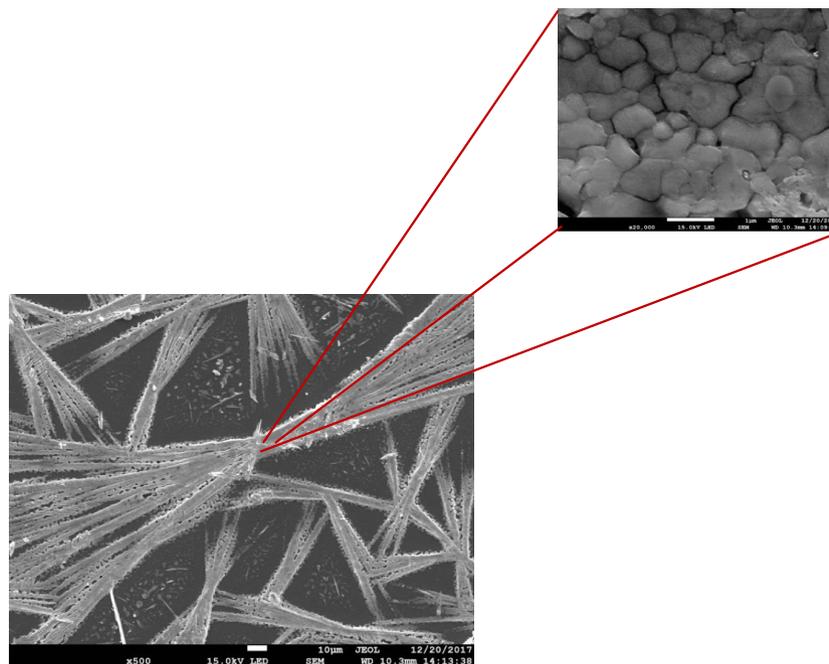


Figure 6. Magnified SEM image of film surface, prepared with DMF solvent at 1500 rpm, showing the polycrystalline aspect of the deposit.

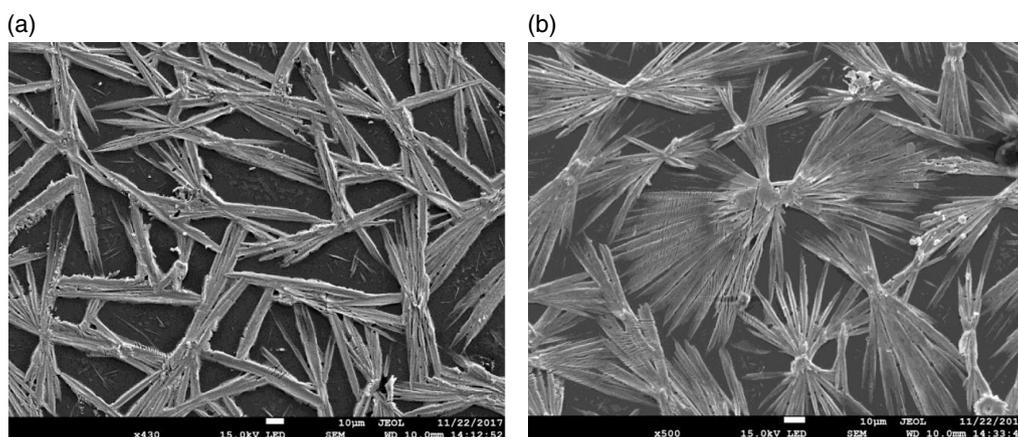


Figure 7. SEM image of film surface prepared with (DMF + DMSO) solvent at a) 1000 rpm, b) 1500 rpm.

peaks of mixed solutions are more intense, which was due probably to the films' thickness increase. In addition, a slight reduction in the peaks' intensities with increasing spinning velocity is observed due also to the reduction in film's thicknesses.

The average D of crystallite sizes and strain ϵ in films was calculated by the Williamson–Hall method, Equation (1), using the most intense diffraction peaks.^[41]

$$\beta \cos \theta = k\lambda/D + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

where β is the peak width at mid-height, θ is the diffraction angle, k is a constant having a value of 0.9, and $\lambda = 1.54\text{\AA}$.

The obtained results are shown in Figure 2 and 3. As shown, both crystallite size and strain are reduced with increasing the spinning speed. Using DMF only leads to films with larger crystallite

size and highly stressed films. The effect of spinning speed on both crystallite size and strain might be indirectly related to the reduction in the film's thicknesses. The effect of the solvent can be attributed to the difference in the involved process during film formation since the solvents do not have the same physical properties such as boiling temperature, vapor pressure, and viscosity. It is also possible that a solution with larger viscosity may hinder species mobility and consequently prevent crystallite formation.

To confirm $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ formation, we have further analyzed the films by Raman spectroscopy since it is a very sensitive tool for phase identification. Figure 4 represents the Raman spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ prepared with different solvents and spinning speeds. As shown in Figure 4a,b, the Raman spectra are composed of different peaks. Actually, Raman spectroscopy in perovskite thin films is still under investigation from different research groups;

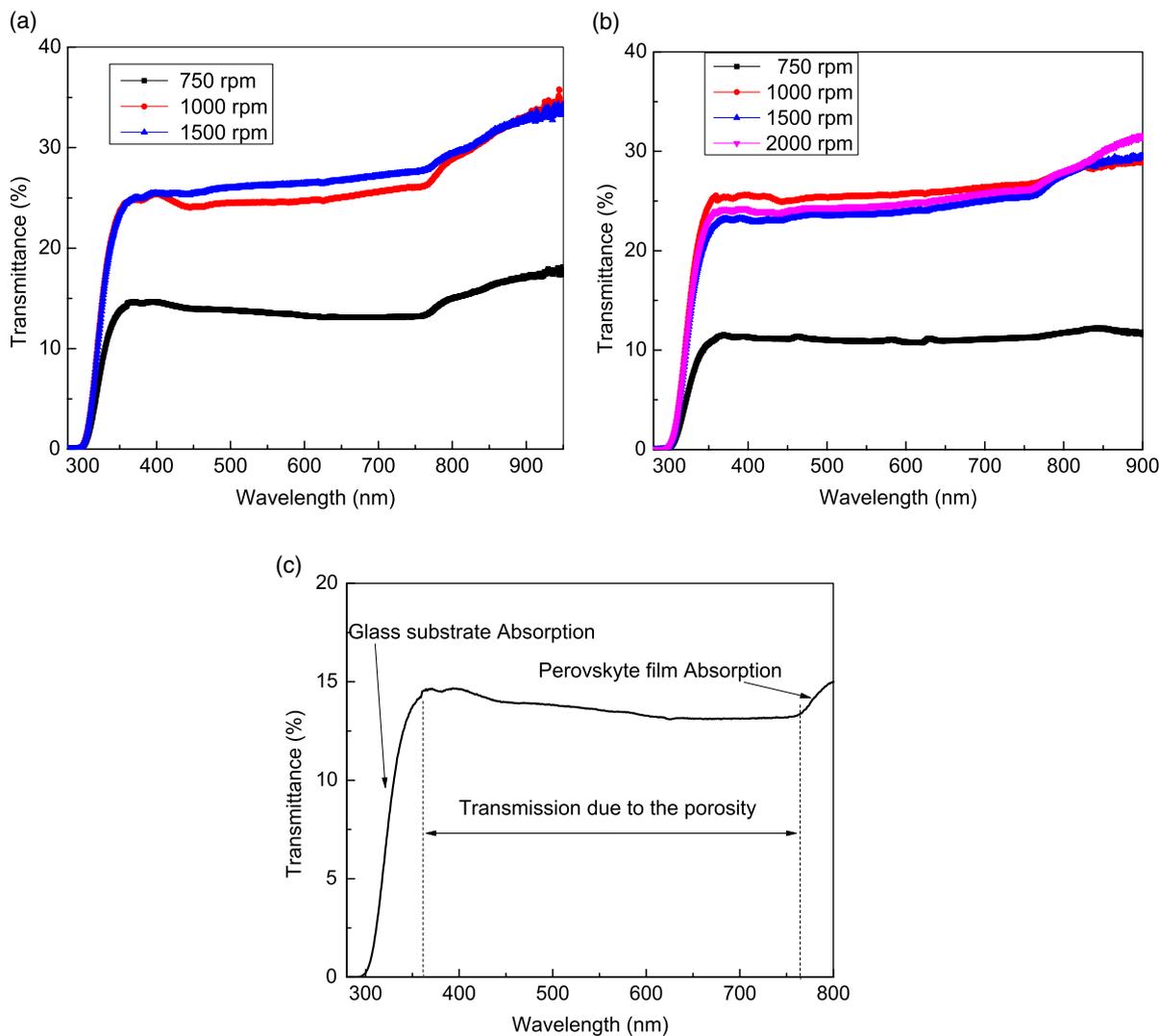


Figure 8. Optical transmittance spectra of films prepared at different velocities: a) DMF, b) mixture of DMF + DMSO. c) Porosity effect on the transmittance spectra and different sources of absorption.

it initiates an open debate; there is not yet an unanimous assignment to the obtained peaks in Raman spectra. The peaks located at 45, 81, 136, and 180 cm^{-1} originate from the Pb–I bond vibration, which are the characteristic modes of the perovskite crystal structure. Several authors have assigned these low wavenumber peaks to the modes of the inorganic cage in the perovskite crystal structure.^[42–45] However, the broad peaks located at 271 and 534 cm^{-1} are assigned to the organic component of the perovskite; they originate from the torsional modes of the methylammonium cation.^[44] The well-defined principal band at 85 cm^{-1} for different samples implies their good crystallinity, which is consistent with XRD analysis. The difference in peak intensities may be due to the difference in films' thickness.

2.2. Morphology

The obtained films were continuous over all substrate surfaces when observed with naked eyes. However, surface investigation

by scanning microscopy reveals that the prepared films are not continuous; they exhibited various morphologies as shown in **Figure 5–7**. The film prepared with DMF solvent at 1000 rpm is composed of a “flower-like” structure, randomly dispersed with a variable size. Each flower is composed of densely packed grains as shown in **Figure 5**. With increasing spin speed, the films' structure is significantly changed; it becomes stretched and composed of elongated fibers or wires. Each fiber is composed of smaller grains as shown in **Figure 6**. The same stretched structure is obtained when the solution is prepared with a mixture of DMF and DMSO as shown in **Figure 7a**. In spin coating deposition technique, the solution viscosity plays a key role in film formation and the obtained film's thickness. During film formation, the solution is under two opposite and competitive forces: 1) a centripetal force linearly dependent on the mass and velocity and 2) a resistive force due to solution viscosity and surface tension.

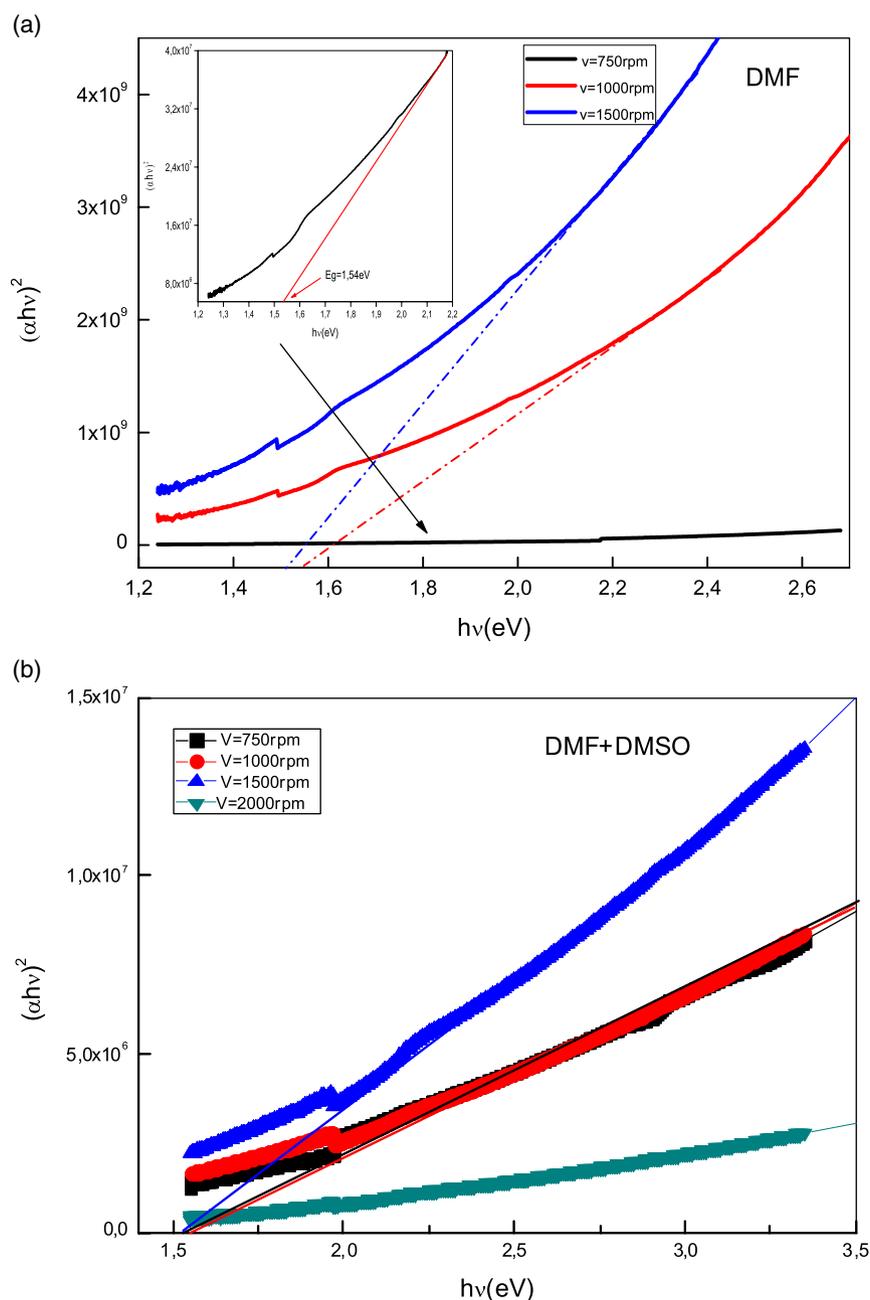


Figure 9. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy used for bandgap calculation for films prepared with: a) DMF and b) DMF + DMSO mixture.

In this work, we have measured the solution surface tension in both cases by capillary rise method.^[46] It was 34.7 mN m^{-1} for DMF solution and 41.8 mN m^{-1} for mixture solution. In the literature, it was reported that surface tensions of DMF and DMSO solvents are, respectively, 37 and 43 mN m^{-1} ,^[47] which are in excellent agreement with our results. Ahmadian-Yazdi et al.^[34] have investigated the viscosity, surface tension, and density of PbI_2 , PbCl_2 , and methylammonium lead halide perovskite solution used for perovskite film preparation. They reported viscosity values of 3.59 and 4.52 mPa S for solutions with DMF and with DMF mixed with DMSO, respectively.

According to these values, the viscosity and surface tension of the mixture solution are larger than those of the DMF solution. Consequently, resistive force when using a mixture of DMF and DMSO will be greater, and the solution spreads slowly compared with a solution composed only of DMF. At lower spinning velocities, the centripetal force is weak. Hence, in the DMF case, the solution spreads uniformly on the substrate surface since resistive force is also small, therefore the obtained disk shape. Thus, with increasing the spinning velocity, the heavy species are projected outward, when the centripetal force overcomes the resistive force, a part of the solution is ejected and the

solution is sheared, causing the formation of elongated arms as shown in SEM images (Figure 6). This explains the stretched structure observed with increasing the spin speed from 1000 to 1500 rpm. In the mixture solution, this elongated structure appears earlier at 1000 rpm (Figure 7a) and 1500 rpm (Figure 7b); this might be due to the importance of the centripetal force due to the increase in solution density when using the DMF and DMSO mixture.

2.3. Optical Properties

Figure 8a,b shows the optical transmittance of different films in the UV–visible range. The film’s transmittance does not exceed 35%, indicating their high absorption. Due to the fact that films are not continuous and contain porosity as deduced from SEM images, the film’s transmittance in the UV–visible range has a special feature as shown in Figure 8c of the sample prepared with DMF with a spinning speed of 750 rpm taken as an example. As shown, the transmittance spectra are composed of two absorption edges. The absorption edge at a large wavelength around 750 nm is due to perovskite film optical absorption; this edge is used to estimate the film’s bandgap and refractive index. However, the edge at low wavelength around 300 nm is due to the absorption of the used glass substrate. The constant transmittance plateau in the wavelength range of 300–750 nm is due to the porosity in the film’s network; larger the porosity, higher the transmittance in this range. This transmittance plateau value (in percentage) can be considered as the film’s porosity value.

The bandgap energy was estimated using the Tauc relation, as shown in Equation (2)

$$\alpha h\nu = A[h\nu - E_g]^n \quad (2)$$

where A is a constant, E_g is the bandgap, n was taken as equal to $1/2$ since $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (being a semiconductor) has a direct bandgap, and α is the film’s absorption calculated from transmittance. Figure 9a,b shows the used Tauc plots for bandgap calculation for different films and indicates the absorption edge of different films.

Figure 10 shows the variation of optical gap as a function of speed centrifugation for the two used solvents. As shown, the film’s bandgap is slightly reduced with increasing the spinning speed for both solvents. This variation is almost linear. The films prepared with solvent mixture had a relative larger bandgap. The variation of bandgap can be explained in terms of the film’s disorder (Figure 10). The latter is estimated from the plot calculated by the slope of linear part of $\ln \alpha = f(h\nu)$. The disorder, also called Urbach tail, is the width of the band tail; it is a signature of the deviation of the bond length and angle from their standard values in the crystalline bulk. Any increase in this band tail width is accompanied by the optical bandgap shrinking. As shown in Figure 10, increasing the spinning speed causes the creation of disorder in the film’s network. This is consistent with the increase in the film’s porosity and reduction in the film’s refractive index, estimated from the transmittance spectra, with increasing the centrifugation speed, as shown in Figure 11. At a high speed, the film’s porosity reaches 25%, which is in good agreement with SEM images.

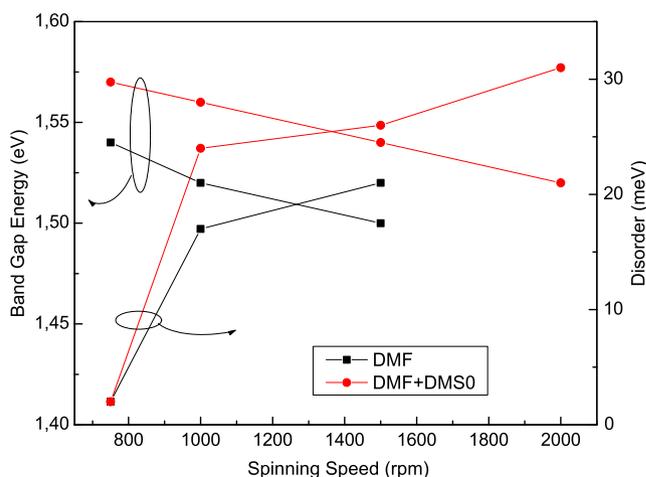


Figure 10. Bandgap energy and disorder in films prepared with various spinning speeds and solvents.

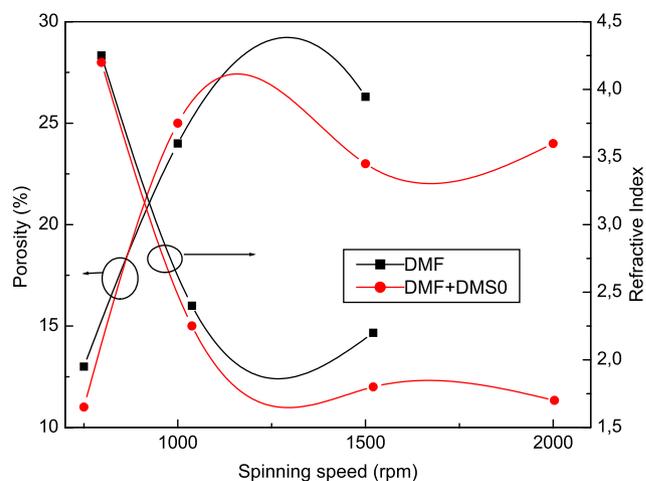


Figure 11. Porosity and refractive index disorder in films prepared with various spinning speeds and solvents.

3. Conclusion

Thin $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films were prepared using a one-step spin coating of solution formed of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 on glass substrates. The effects of DMF and (DMF + DMSO) solvents and spinning speed were investigated. The results suggested that both of the studied parameters alter the film’s morphology and surface coverage. When using DMF and low speed, the film had a disk form. With increasing the speed or using DMF and DMSO solvent mixture, the film’s structure showed elongated fibers. We concluded that the film’s structure is controlled by the competition between the centripetal force, proportional to the speed spinning, and the retention force due to solution viscosity and surface tension. Under a condition of high speed, the film is composed of elongated fibers. However, at low speed and low solution viscosity or surface tension, the films have a disk or a “flower-like” structure with larger grains.

4. Experimental Section

The preparation of perovskite films was achieved in three steps: 1) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ powder preparation: 27.8 mL of methylamine (40 wt% in methanol, TCI) was mixed with 30 mL of hydroiodic acid (57 wt% water) in a flask and stirred at 0 °C (ice bath) for 2 h. The solution was then evaporated at 50 °C for 1 h under vacuum using an evaporator apparatus. The precipitates were washed with diethyl ether several times. 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solution preparation: Equimolar powder of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 was mixed in 5 mL of solvent. The commonly used solvents are *N,N*-dimethyl formamide (DMF), γ -butyrolactone, or DMSO. In this study, we used two solvents: DMF and a mixture of (DMF + DMSO). The obtained solution was stirred at 60 °C overnight. The obtained solution was immediately kept in the dark at room temperature. 3) Film deposition: Films were prepared by spin coating on cleaned glass substrates (2.5 × 2 cm). To ensure a relatively good substrate coverage, we have used relatively low centrifugation speeds: 750, 1000, 1500, and 2000 rpm for 40 s. Subsequently, the freshly deposited films were annealed at a low temperature of 70 °C for 30 min; a low annealing temperature was used to avoid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ exodiffusion.^[48]

The film's surface morphology was examined using a Horiba Scientific JSM-7100 scanning electron microscope. The film's structural properties were analyzed by XRD using a Philips X'Pert system with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a Labram HR evolution Raman spectrometer. The optical properties were investigated by means of double-beam spectrophotometer (Shimadzu 3100S).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

methylammonium lead triiodide perovskites, solar cells, spin coating, thin films

Received: April 24, 2019

Revised: August 24, 2019

Published online:

- [1] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. B. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* **2014**, 3455, 42.
- [2] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, 517, 476.
- [3] Z. Shi, Y. Li, Y. Zhang, Y. Chen, X. Li, D. Wu, T. Xu, C. Shan, G. Du, *Nano Lett.* **2017**, 17, 313.
- [4] Z. Shi, S. Li, Y. Li, H. Ji, X. Li, D. Wu, T. Xu, Y. Chen, Y. Tian, Y. Zhang, C. Shan, G. Du, *ACS Nano* **2018**, 12, 1462.
- [5] Z. F. Shi, X. G. Sun, D. Wu, T. T. Xu, Y. T. Tian, Y. T. Zhang, X. J. Li, G. T. Dub, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 8373.
- [6] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Nature* **2013**, 499, 3165.
- [7] J. H. Im, H. S. Kim, N. G. Park, *Appl. Mater.* **2014**, 2, 081510.
- [8] X. B. Cao, Y. H. Li, F. Fang, X. Cui, Y. W. Yaob, J. Q. Wei, *RSC Adv.* **2016**, 6, 70925.
- [9] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1035.
- [10] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Sum, T. C. Mhaisalkar, *Science* **2013**, 342, 344.
- [11] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, 342, 341.
- [12] Y. Zhao, A. M. Nardes, K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 490.
- [13] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. J. Miyasaka, *Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- [14] M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 6, 1989.
- [15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2016**, 24, 3.
- [16] M. M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A. L. Rogach, Y. Yao, Z. Fan, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 13.
- [17] G. Hodes, *Science* **2013**, 342, 317.
- [18] M. J. Carnie, C. Charbonneau, M. L. Davies, J. Troughton, T. M. Watson, K. Wojciechowski, H. Henry Snaith, D. A. Worsley, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7893.
- [19] F. Wang, D. Meng, X. Li, Z. Zhu, Z. Fu, Y. Lu, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 357, 391.
- [20] Y. Deng, E. Peng, Y. Shao, Z. Xiao, Q. Dong, J. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1544.
- [21] L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang, Y. Qi, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 6693.
- [22] X. Ren, Z. Yang, D. Yang, X. Zhang, D. Cui, Y. Liu, Q. Wei, H. Fana, S. F. Liu, *Nanoscale* **2016**, 8, 3816.
- [23] S. M. Jain, B. Philippe, E. M. J. Johansson, B.-W. Park, H. Rensmo, T. Edvinsson, G. Gerrit Boschloo, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 2630.
- [24] Z. Liang, S. Shaohong Zhang, X. Xu, N. Wang, J. Wang, X. Wang, Z. Bi, G. Xu, N. Yuanc, J. Ding, *RSC Adv.* **2015**, 5, 60562.
- [25] J. G. Tait, S. Manghooli, W. Qiu, L. Rakocevic, L. Kootstra, M. Jaysankar, C. A. Masse de la Huerta, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremansa, J. Poortmans, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 3792.
- [26] H. Huang, J. Shi, L. Zhu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, *Nano Energy* **2016**, 27, 352.
- [27] M. M. Lee, J. Teusher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Sciences* **2012**, 338, 643.
- [28] H. S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 591.
- [29] J. H. Im, I. H. Jang, N. Pellet, M. Gratzel, N. G. Park, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 927.
- [30] B. E. Cohen, L. Etker, *Front. Optoelectron.* **2016**, 9, 44.
- [31] X. G. Sun, Z. F. Shi, Y. Li, L. Z. Lei, S. Li, D. Wu, T. T. Xu, Y. T. Tian, X. J. Li, *J. Alloys Compds.* **2017**, 706, 274.
- [32] F. K. Aldibaja, L. Badia, E. Mas-Marzá, R. S. Sánchez, E. M. Bareaa, I. Mora-Sero, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 9194.
- [33] Y. Wu, A. Islam, X. Yang, C. Qin, J. Liu, K. Zhang, W. Penga, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2934.
- [34] M. R. Ahmadian-Yazdi, A. Rahimzadeh, Z. Chouqi, Y. Miao, M. Eslamian, *AIP Adv.* **2018**, 8, 025109.
- [35] F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 338, 163.
- [36] A. S. Benjamin, J. Foley, J. J. Choi, M. C. Gupta, *J. Appl. Phys.* **2016**, 119, 074101.
- [37] J. J. Choi, X. Yang, Z. M. Norman, S. J. L. Billinge, J. S. Owen, *Nano Lett.* **2014**, 14, 127.
- [38] J. Yu, X. Chen, Y. Wang, H. Zhou, M. Xue, Y. Xu, Z. Li, C. Ye, J. Zhang, P. A. van Aken, P. D. Lundac, H. Hao Wang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 47, 7302.
- [39] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yana, S. Yang, *Nanoscale* **2013**, 5, 3245.
- [40] Z. Liang, S. Zhang, X. Xu, N. Wang, J. Wang, X. Wang, Z. Bi, G. Xu, N. Yuanc, J. Ding, *RSC Adv.* **2015**, 5, 60562.
- [41] L. B. Patle, P. K. Labhane, V. R. Huseand, A. L. Chaudhari, *IJSRSET* **2015**, 5, 66.
- [42] M. Baibarac, I. Smaranda, M. Scocioreanu, R. A. Mitran, M. Enculescu, M. Galatanu, I. Baltog, *Mater. Res. Bull.* **2015**, 70, 762.

- [43] D. Acuna, B. Krishnani, S. Shajli, S. Sepulveda, J. L. Menchaca, *Bull. Mater. Sci.* **2016**, 39, 1453.
- [44] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, H. J. Snaith, A. Petrozza, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 279.
- [45] A. Y. Lee, D. Y. Park, M. S. Jeong, *J. Alloy. Compd.* **2018**, 738, 239.
- [46] <http://zzm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension> (accessed: June 2015).
- [47] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Database, August **2019**, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>.
- [48] W. Zhang, S. Pathak, N. Sakai, T. Stergiopoulos, P. K. Nayak, K. Nakita, N. K. Noel, A. A. Haghighirad, M. Victor, V. M. Burlakov, D. W. deQuillettes, A. Sadhanala, W. Li, L. Liduo Wang, S. David, D. S. Ginger, R. H. Friend, H. J. Snaith, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 10030.

Effect of film structure on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films' degradation

Cite as: AIP Advances **11**, 025226 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0030610>

Submitted: 27 September 2020 . Accepted: 19 January 2021 . Published Online: 11 February 2021

F. Khelifaoui, I. Belaidi, N. Attaf, and  M. S. Aida



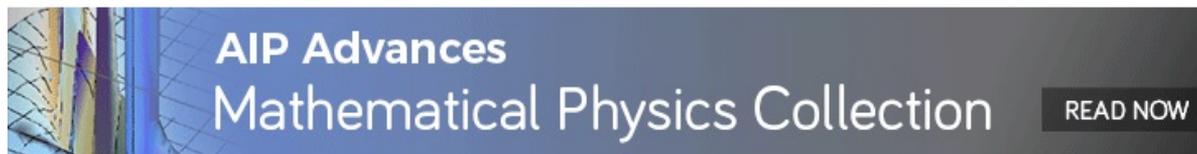
View Online



Export Citation



CrossMark



Effect of film structure on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films' degradation

Cite as: AIP Advances 11, 025226 (2021); doi: 10.1063/5.0030610

Submitted: 27 September 2020 • Accepted: 19 January 2021 •

Published Online: 11 February 2021



View Online



Export Citation



CrossMark

F. Khelifaoui,^{1,2} I. Belaidi,¹ N. Attaf,¹ and M. S. Aida^{3,4,a)} 

AFFILIATIONS

¹Equipe Couche Minces et Environnement, Faculté de Science, Université Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria

²Département de Génie Industriel, Faculté Sciences et Technologie, Université Abbes Laghrour, Khenchela 40000, Algeria

³Department of Physics, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Djeddah 21589, Saudi Arabia

⁴Center of Nanotechnology, King Abdulaziz University, Djeddah 21589, Saudi Arabia

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: aida_salah2@yahoo.fr

ABSTRACT

The instability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite hybrid organic–inorganic films is a serious problem, which might be a drawback for their use in solar energy conversion. In this work, we have evaluated the degradation of the perovskite films and studied the influence of film morphology on their degradation. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films were deposited on glass substrates by a spin coating technique at different centrifugation speeds using different solvents. This study aims to determine the films' properties that may control the degradation process. This study was based on the comparison between the characteristics determined from XRD analysis and optical transmittance of freshly deposited films and those aged 1 year in ambient air at room temperature and dark conditions. The degradation was manifested by the partial decomposition of the perovskite to PbI_2 , I_2 , and metallic lead. The degradation evaluation was achieved by the determination of the variation of the most intense XRD diffraction peak in the freshly prepared film and after aging. The results indicated that the degradation is very sensitive to the films' porosity and thickness. Reducing the thickness of the film or increasing the porosity enhances the degradation process.

© 2021 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/5.0030610>

INTRODUCTION

During the last decade, the scientific community has paid great attention to organic–inorganic hybrid perovskite materials, which appear as an alternative in photovoltaic applications due to their excellent properties. Among a large variety of perovskite semiconductors, methylammonium lead halide perovskites, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$), have emerged as a promising absorbing layer. This material has a tunable direct bandgap in the order of 1.55 eV, an absorption coefficient of 10^5 cm^{-1} in the visible range superior to that of c-Si, and charge carriers' diffusion lengths of 129 nm for electrons and 105 nm for holes, which are ten times larger than those of conventional semiconductors that can reach 1000 nm by introducing chlorine.^{1–4} Earlier, perovskite was used in solar cells based on dye technology.⁵ The low conversion efficiency of 2.19%, achieved with dye perovskite solar cell films, motivated the deposition of perovskite films on mesoporous TiO_2 film, leading to a conversion

efficiency up to 3.81%.⁶ The resolution of perovskite solubility problem in an electrolyte by using hole transporter semiconductor spiro-OMeTAD enables the perovskite solar cells to attain a conversion efficiency of up to 9.7%.⁷

The direction of the planar architecture of perovskite solar cells has been encouraged by the relatively high electron and holes' mobility measured in the planar structure by Stranks *et al.*⁸ Thereafter, intensive research was done to perovskite thin film deposition,^{8–11} yielding a rapid increase in the conversion efficiency that approaches 25%,¹² which becomes comparable to silicon-based solar cells efficiency.

However, this amazing rapid increase in the solar energy conversion obtained by a lead halide perovskite-based solar cell is distressed by the film degradation with aging time.¹³ Indeed, the organic–inorganic hybrid perovskite films also suffer from instability in ambient air, which have repercussions on the performance of solar cells, and this might be a serious drawback for the development

of perovskite-based solar cells. Consequently, this problem has been a relevant stimulus to the perovskite degradation study.^{14,15} However, it is still an open problem since the degradation mechanism has not yet been well understood and resolved.

Nevertheless, two approaches have been suggested to explain the perovskite degradation. Frost *et al.*¹⁶ suggested perovskite decomposition due to the moisture contact, for example, the methylammonium lead triiodide decomposition in HI, PbI₂, and CH₃NH₂. Several authors' investigations have comforted this model.^{15,17,18} More recently, Schoonman¹⁹ suggested the radiation effect as the cause of degradation. In their model, they claimed that the photo-generated holes' migration to the surface is at the origin of reaction with neutral iodine, leading to the degradation of the perovskite. Similar ionization stimulated degradation model has been proposed by Oksengendler *et al.*²⁰

The whole degradation studies were carried out on the effect of environmental conditions on the perovskite degradation such as heat, UV radiation, and moisture.^{21–23} In general, the degradation studies are focused only on moisture, oxygen, and light. Abdelmageed *et al.*²⁴ investigated the perovskite degradation with light in an inert atmosphere. Regarding the proposed degradation models, the surface of the film plays a key role in degradation, since the degradation reactions and decomposition occur in this region, i.e., the film's open surface. Consequently, the film morphology and porosity may influence the degradation kinetics. To the best of our knowledge, there is no report on the effect of film structure and morphology on the degradation process.

Several perovskite thin film deposition techniques have been used, such as spin-coating process,^{25,26} doctor blade,²⁷ vapor-assisted solution process,^{28,29} and ultrasonic spray deposition.^{30,31} The synthesis procedure of CH₃NH₃PbI₃ perovskite using spin coating can be achieved through two methods: one-step through spin-coating of CH₃NH₃I and PbI₂ solution mixture followed by film annealing or two-step processes based on spin-coating of a PbI₂ film followed by the film dipping into a CH₃NH₃I solution.^{32,33}

Perovskite thin films, prepared on a flat substrate by spin coating technique, are characterized by a highly rough and porous surface.³⁴

In this work, we studied the degradation of spin-coated CH₃NH₃PbI₃ perovskite films and investigated the effect of deposition parameters, such as centrifugation speed and solvent nature, on the film degradation. The films were characterized once freshly prepared and after 1 year of aging in the dark at room temperature.

EXPERIMENTAL DETAILS

Methylammonium lead iodine perovskite thin films were deposited on glass substrates in ambient air at room temperature by a spin coating method. The starting solution is a mixture of an equimolar solution of PbI₂ and CH₃NH₃I. In this study, we used two kinds of solvents: DMF (*N,N*-dimethylformamide) and a mixture of DMF and DMSO (dimethyl sulfoxide). The obtained solution was stirred at 60 °C and immediately kept in dark at room temperature for 24 h. During film formation, various centrifugation speeds (750 rpm–2000 rpm) were used. Subsequently, the freshly deposited films were annealed at a low temperature of 70 °C for 30 min, and the low annealing temperature is used to avoid

CH₃NH₃I exodiffusion.³⁵ More experimental details are mentioned in our previous work.³⁴

The surface morphology of the films was examined using a Horiba Scientific JSM-7100 scanning electron microscope. The structural properties of the films were analyzed using XRD using Philips X'Pert System with CuK α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The optical properties were investigated using a double-beam spectrophotometer (Shimadzu 3100S).

The films were characterized after deposition and after 1-year storage in dark at ambient temperature and humidity in order to study the film degradation.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents the micrographs of the freshly deposited film [Fig. 1(a)] and after 1-year aging [Fig. 2(b)]. The film color varies from dark as deposited to yellowish after aging. This is clear evidence of the perovskite film degradation with time and a primary evaluation of this phenomenon. The humid atmosphere accelerates film degradation. Al Mamun *et al.*²¹ observed the film color variation from black to yellow and no perovskite phase after exposure to air for more than 66 h at 40% humidity. Ouafi *et al.*³⁶ noticed that CH₃NH₃PbI₃ perovskite films start degradation after 3 h of UV light exposure to reach a complete degradation after 12 h. Li *et al.*³⁷ reported the CH₃NH₃PbI₃ perovskite degradation under intense UV and vacuum. To exclude the effect of air and humidity, recently, Abdelmageed *et al.*²⁴ aged CH₃NH₃PbI₃ perovskite under intense solar radiation and elevated temperature, and they noticed that the film starts to degrade above 75 °C and at 95 °C in dark. According to this, three factors may control the CH₃NH₃PbI₃ perovskite degradation: the humidity, the light exposure, and the air contact and their combination. The light exposure and humidity accelerate the CH₃NH₃PbI₃ perovskite degradation.

Figures 2(a) and 2(b) show the UV visible transmissions of perovskite films, prepared with two different solvents, freshly deposited and after 1-year aging. As can be seen, after aging, the films have larger transparency in the whole visible range when compared to their initial transmission. The transmittance increases from 10% to 20% after aging, which is consistent with the films' micrograph (Fig. 1).

For more insight on the films' degradation, we have analyzed the film composition variation by recording the XRD pattern of CH₃NH₃PbI₃ perovskite films, freshly prepared films with different solvent and spinning speed conditions, and after aging (Figs. 3 and 4). All films are polycrystalline, and the XRD patterns of fresh samples are composed of different diffraction peaks assigned to the planes (110), (200), (202) (220), (320), (312), (224), (330), and (404)

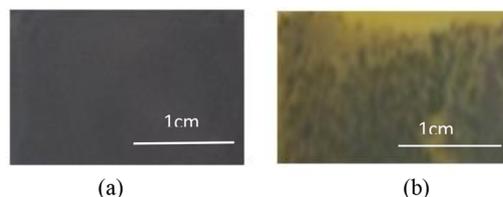
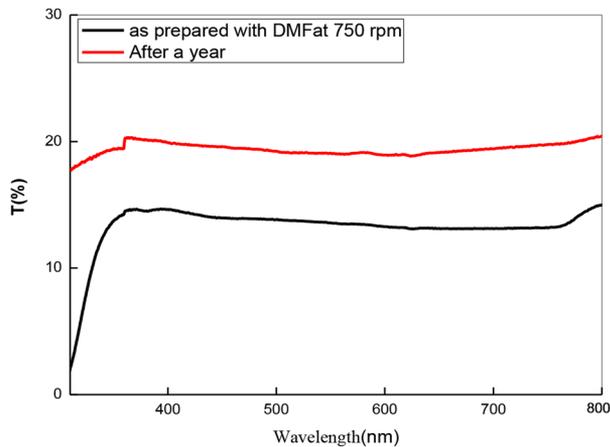
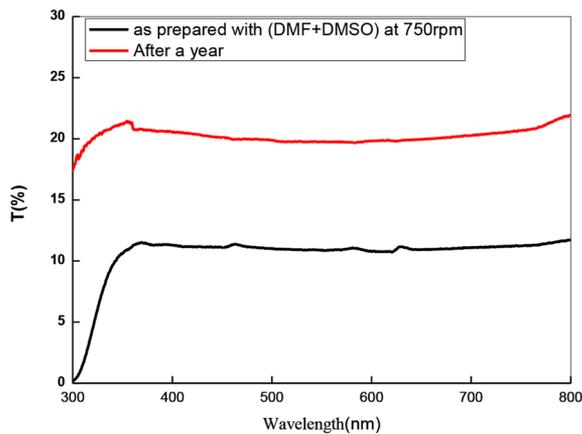


FIG. 1. Photographic image of (a) freshly prepared perovskite film and (b) after aging.



(a)



(b)

FIG. 2. Optical transmission in the visible range of freshly prepared perovskite film after aging measured in films prepared using (a) DMF solvent and (b) DMF + DMSO mixture solvent.

of the tetragonal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite. There is no noticeable difference between the patterns of films prepared with the different solvents except that the diffraction peaks of the mixed solution are more intense, which is probably due to the increase in the films' thickness. In addition, a slight reduction in the peaks' intensities with the increase in the spinning velocity is observed also due to the reduction in films' thickness. The DRX pattern of the film after 1-year of aging revealed the decrease in perovskite phase peaks and the emergence of new peaks assigned to the hexagonal PbI_2 phase, lead metallic phase, and I_2 phase, as shown in Figs. 3 and 4. Several authors have mentioned that the perovskite degradation is characterized by the reduction in the perovskite peaks intensity to total

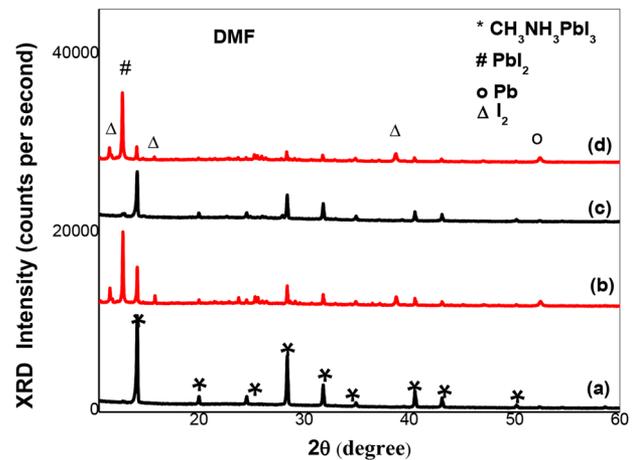


FIG. 3. XRD diffraction patterns of freshly prepared perovskite film after aging measured in films prepared using DMF as solvent with different spinning speeds—750 rpm: (a) as prepared and (b) after aging and 1000 rpm: (c) as grown and (d) after aging.

disappearance and the emergence of peaks related to PbI_2 , metallic lead,²⁴ and iodine phases.^{21,38} In our case, the perovskite was partially converted to PbI_2 confirmed by the peaks located at the angles— 12.6° and 38.6° , to metallic Pb characterized by the peak located at 52.3° , and to a noticeable orthorhombic I_2 phase characterized by the peaks located at 11.56° and 38.7° . An interesting feature is that the films are not totally degraded, since the films were stored in dark. This may suggest that the effect of light exposure is more crucial for perovskite degradation than the air. Li *et al.*³⁷ have investigated the $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ perovskite degradation under blue light, and they concluded that the perovskite degradation is more sensitive to the laser radiation rather than to the heating effect of laser.

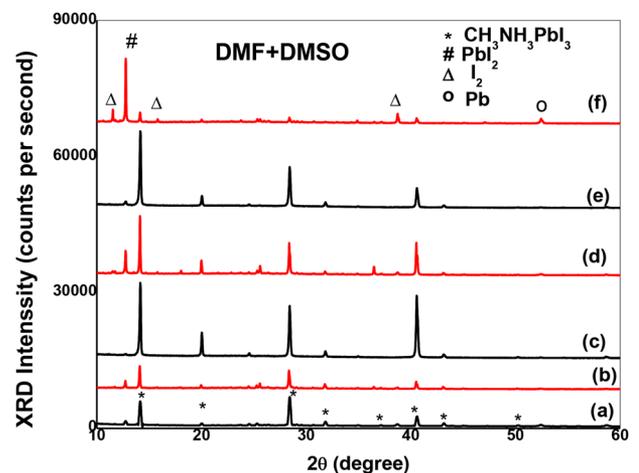


FIG. 4. XRD diffraction patterns of freshly prepared perovskite film after aging measured in films prepared using DMF + DMSO mixture as solvent with different spinning speeds—750 rpm: (a) as prepared and (b) after aging; 1000 rpm: (c) as grown and (d) after aging; and 2000 rpm: (e) as grown and (f) after aging.

TABLE I. Deposition conditions, thickness, and porosity of different perovskite properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin films.

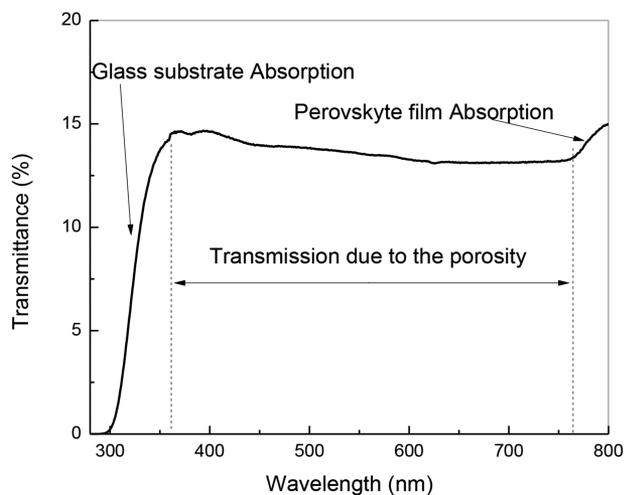
	Spinning speed (rpm)	Thickness (nm)	Porosity (%)
DMF solvent	750	1070.33	13.20
	1000	858.00	24.80
DMF + DMSO mixture solvent	750	2591.33	11.25
	1000	1576.33	25.70
	2000	703	24.80

The degradation mechanism of perovskite is still an open problem and is currently under continuous debate.³⁹ The general agreement is that the perovskite degradation mechanism is based on the material decomposition in different phases: HI, PbI_2 , Pb, I_2 , and volatile organic compound CH_3NH_2 . The degradation is activated by agents such as water, oxygen,⁴⁰ and ultraviolet light.⁴¹

In the photonic model, the photogenerated holes' migration to the surface is at the origin of reaction with neutral iodine, leading to the degradation of the perovskite.²⁰

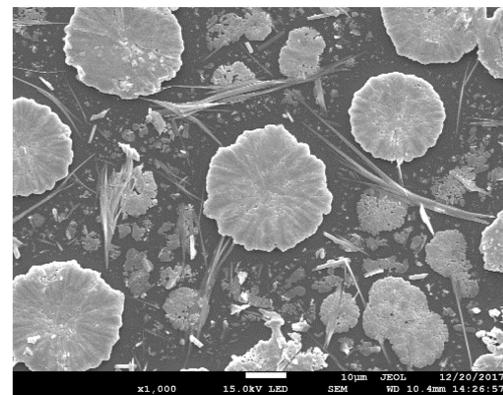
For the degradation in a humid atmosphere, several authors³⁸ suggested H_2O as a catalyzer. H_2O reacts with perovskite in darkness, forming a hydrate product as the first step of the degradation process. It is well argued that O_2 plays a crucial role in the degradation of perovskite, where free radicals, such as superoxides, are generated and subsequently interact with the organic cation of the perovskite molecule, which leads to the degradation to PbI_2 .^{40,42,43}

In general, regardless of the degradation agent, the decomposition occurs on the film's surface. Consequently, the larger the free surface (i.e., larger surface contact with water, air, and light), the important the degradation. Thereafter, the film morphology and porosity may play an important role in the perovskite films' degradation. In Table I, the films' characteristics, such as thickness,

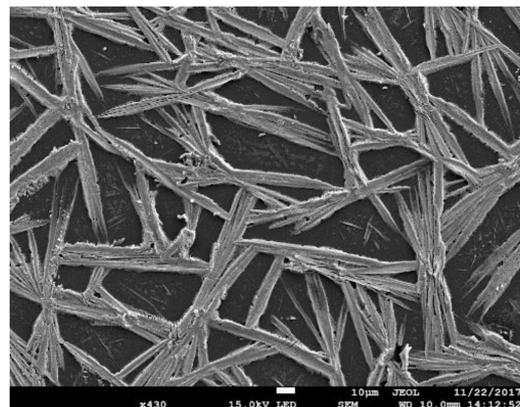
**FIG. 5.** Typical transmission spectrum of perovskite film in the UV-visible range showing the porosity contribution used for films' porosity estimation.

porosity, and bandgap values, measured in films prepared with different conditions are summarized. The porosity was estimated from UV-visible transmittance spectra of the films. More details are reported in a previous paper,³⁴ where the films' porosity was estimated from the film transmittance plateau value. Indeed, perovskite thin film deposited on glass exhibits two absorption edges: (i) at the low photon energy corresponding to the perovskite gap and (ii) at the higher photon energy corresponding to the glass substrate absorption edge. The transmittance plateau between these two edges is due to the porosity in the film, as depicted in Fig. 5.

As reported in Table I, the films are characterized by a large porosity up to 25%, and the deposition parameters, such as solvent nature and spinning speed, control the films' porosity, as can be concluded from Table I. The SEM images [Figs. 6(a) and 6(b)] reveal the large porosity of the prepared films. The prepared films are not continuous and they exhibit various morphologies, as shown in Figs. 6(a) and 6(b). The film prepared with DMF solvent is composed of a "flower like" structure, randomly dispersed with a variable size, while the film prepared with the solvent mixture DMF and DMSO exhibits a structure composed of elongated fibers or wires.



(a)



(b)

FIG. 6. SEM images of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited at 1000 rpm spinning speed using (a) DMF solvent and (b) mixture solvent.

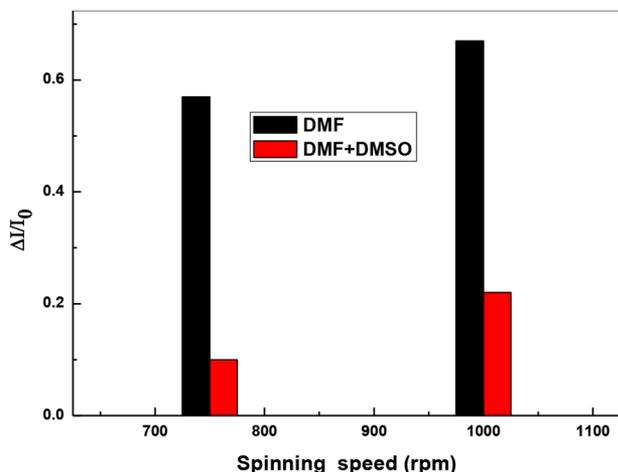


FIG. 7. Histogram showing the degradation ratio measured in film prepared with two different solvents and spinning speeds.

To evaluate the films' degradation rate, we have calculated the relative difference in the intensity of the most intense peak characterizing perovskite located at the angle 14.04° assigned to the (110) diffraction plane of the tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ phase,

$$\Delta I/I_0 = (I_0 - I)/I_0,$$

where I_0 and I are the peak intensities measured in freshly deposited film and after 1-year aging, respectively.

As discussed earlier, the presence of surface porosity offers more available surface reaction; moreover, the thinner film allows

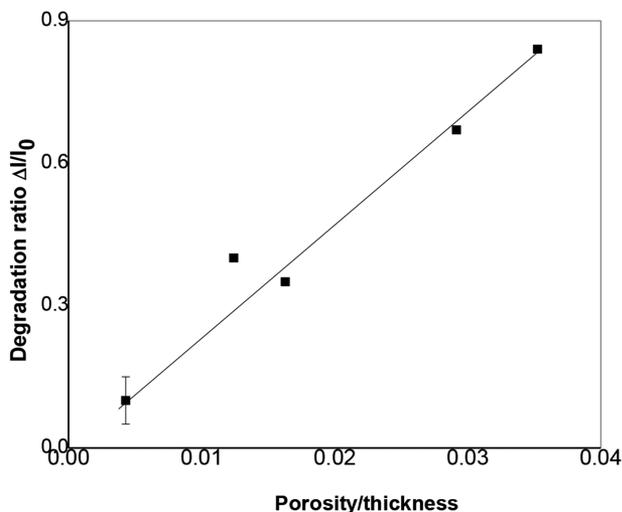


FIG. 8. Variation of the degradation ($\Delta I/I_0$) as a function of the (P/d) quantity, where P is the film porosity and d is the film thickness.

the light, oxygen, and humidity diffusion in the film network. Consequently, increasing the surface porosity and reducing the film thickness may enhance the degradation process. In Fig. 7, we have plotted a histogram showing the values of the degradation ratio of films prepared by solvent DMF and a mixture of DMF and DMSO with two different spinning speeds. The film prepared with DMF and a high spinning speed of 1000 rpm exhibits the highest degradation ratio; this is due to the combination of its low thickness and relatively high porosity, whereas the film prepared with DMF and DMSO solvent mixture and a low spinning speed of 750 rpm is more stable due to its large thickness and low porosity (Table I).

The degradation ratio is then proportional to the porosity and inversely proportional to the thickness. Therefore, we have plotted (Fig. 8) the degradation ratio variation as a function of the ratio porosity/thickness. As can be seen, the perovskite degradation ratio varies linearly with porosity/thickness quantity. This indicates that besides the external environmental conditions (air, light, and humidity), the internal structural properties of the film, including thickness and porosity, play an important role in perovskite degradation.

CONCLUSION

In this work, we have investigated the impact of deposition parameters and properties on perovskite films' stability. The films were prepared using different solvents and deposited at different speed rotations by the spin coating technique. The perovskite degradation was evaluated by the comparison between the structural and optical properties of freshly prepared film and after aging. The perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film degradation is characterized by the change of film color from black to yellow and by the increase in optical transmittance after aging. The XRD analysis reveals the partial decomposition of the perovskite to different phases such as PbI_2 , I_2 , and Pb . The degradation of the films was evaluated by the relative ratio of the difference between the most peak of perovskite intensities in both freshly prepared film and after aging. We concluded that the film porosity and thickness play a key role in the degradation ratio. Thinner and highly porous films undergo larger degradation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors declare that they have no conflict of interest.

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, and M. G. Kanatzidis, "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties," *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
- G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Sun, and T. C. Mhaisalkar, "Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$," *Science* **342**, 344 (2013).

- ³S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science* **342**, 341 (2013).
- ⁴Y. Zhao, A. M. Nardes, and K. Zhu, "Solid-state mesostructured perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells: Charge transport, recombination, and diffusion length," *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 490 (2014).
- ⁵A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, and Y. Shirai, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds," in 2nd Proceedings of the 10th ECS, 2006.
- ⁶A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- ⁷H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N. G. Park, "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%," *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
- ⁸J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, K. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells," *Nature* **499**, 316 (2013).
- ⁹M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition," *Nature* **501**, 395 (2013).
- ¹⁰Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. LuO, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, and Y. Yang, "Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process," *J. Am. Chem. Soc.* **136**(2), 622 (2014).
- ¹¹Y. Zhao and K. Zhu, "Three-step sequential solution deposition of PbI_2 -free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite," *J. Mater. Chem. A* **3**, 9086 (2015).
- ¹²H. J. Snaith, "Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells," *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3623 (2013).
- ¹³T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, and H. J. Snaith, "Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO_2 with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells," *Nat. Commun.* **4**, 2885 (2013).
- ¹⁴N. Ashurov, B. L. Oksengendler, S. Maksimov, S. Rashidova, A. R. Ishteev, D. S. Saranin, I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, and A. A. Zakhisov, "Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part 1. Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. A review," *Mod. Electron. Mater.* **3**, 1 (2017).
- ¹⁵C. Wang, Y. Li, X. Xu, C. Wang, F. Xie, and Y. Gao, "Chemical interaction dictated energy level alignment at the $\text{N,N}'$ -dipentyl-3,4,9,10-perylene-dicarboximide/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ interface," *Chem. Phys. Lett.* **649**, 151 (2016).
- ¹⁶J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. van Schilfhaarde, and A. Walsh, "Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells," *Nano Lett.* **14**, 2584 (2014).
- ¹⁷J. A. Christians, P. A. M. Herrera, and P. V. Kamat, "Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air," *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1530 (2015).
- ¹⁸J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, "Investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ degradation rates and mechanisms in controlled humidity environments using in situ techniques," *ACS Nano* **9**, 1955 (2015).
- ¹⁹J. Schoonman, "Organic-inorganic lead halide perovskite solar cell materials: A possible stability problem," *Chem. Phys. Lett.* **619**, 193 (2015).
- ²⁰B. L. Oksengendler, O. B. Ismailova, M. B. Marasulov, and I. Z. Urolov, "On the degradation mechanism of functioning solar cells based on organic-inorganic perovskites," *Appl. Sol. Energy* **50**, 255 (2014).
- ²¹A. Al Mamun, Y. Mohammed, T. T. Ava, G. Namkoong, and A. A. Elmustafa, "Influence of air degradation on morphology, crystal size and mechanical hardness of perovskite film," *Mater. Lett.* **229**, 167 (2018).
- ²²H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, and S. Seki, "Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: High local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps," *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13818 (2014).
- ²³F.-S. Zu, P. Amsalem, I. Salzmann, R.-B. Wang, M. Ralairisoa, S. Kowarik, S. Duhm, and N. Koch, "Impact of white light illumination on the electronic and chemical structures of mixed halide and single crystal perovskites," *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1700139 (2017).
- ²⁴G. Abdelmageed, C. Mackeen, K. Hellier, L. Jewell, L. Seymour, M. Tingwald, F. Bridges, J. Z. Zhang, and S. Carter, "Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **174**, 566 (2018).
- ²⁵M. M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A. L. Rogach, Y. Yao, and Z. Fan, "Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method," *Sci. Rep.* **5**, 14083 (2015).
- ²⁶F. Wang, D. Meng, X. Li, Z. Zhu, Z. Fu, and Y. Lu, "Influence of annealing temperature on the crystallization and ferroelectricity of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film," *Appl. Surf. Sci.* **357**, 391 (2015).
- ²⁷Y. Deng, E. Peng, Y. Shao, Z. Xiao, Q. Dong, and J. Huang, "High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO_2 ," *Energy Environ. Sci.* **8**, 1544 (2015).
- ²⁸L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang, and Y. Qi, "Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition," *J. Mater. Chem. A* **4**, 6693 (2016).
- ²⁹X. Ren, Z. Yang, D. Yang, X. Zhang, D. Cui, Y. Liu, Q. Wei, H. Fan, and S. F. Liu, "Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature," *Nanoscale* **8**, 3816 (2016).
- ³⁰J. G. Tait, S. Manghooli, W. Qiu, L. Rakocevic, L. Kootstra, M. Jaysankar, C. A. Masse de la Huerta, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, D. Cheyens, P. Heremans, and J. Poortmans, "Rapid composition screening for perovskite photovoltaics via concurrently pumped ultrasonic spray coating," *J. Mater. Chem. A* **4**, 3792 (2016).
- ³¹H. Huang, J. Shi, L. Zhu, D. Li, Y. Luo, and Q. Meng, "Two-steps ultrasonic spray deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for efficient and large area perovskite solar cell," *Nano Energy* **27**, 352 (2016).
- ³²J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N.-G. Park, "Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells," *Nat. Nanotechnol.* **9**, 927 (2014).
- ³³B.-E. Cohen and L. Etgar, "Parameters that control and influence the organometal halide perovskite crystallization and morphology," *Front. Optoelectron.* **9**, 44 (2016).
- ³⁴I. Belaidi, F. Khelfaoui, N. Attaf, A. Azzizi, and M. S. Aida, "Solvent and spinning speed effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited by spin coating," *Phys. Status Solidi A* **216**, 1900340 (2019).
- ³⁵W. Zhang, S. Pathak, N. Sakai, T. Stergiopoulos, P. K. Nayak, K. Nakita, N. K. Noel, A. A. Haghighirad, M. Victor, V. M. Burlakov, D. W. deQuilettes, A. Sadhanala, W. Li, L. Liduo Wang, S. David, D. S. Ginger, R. H. Friend, and H. J. Snaith, "Enhanced optoelectronic quality of perovskite thin films with hypophosphorous acid for planar heterojunction solar cells," *Nat. Commun.* **6**, 10030 (2015).
- ³⁶M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, and L. Laanab, "Improving UV stability of MAPbI_3 perovskite thin films by bromide incorporation," *J. Alloys Compd.* **746**, 391 (2018).
- ³⁷Y. Li, X. Xu, C. Wang, B. Ecker, J. Yang, J. Huang, and Y. Gao, "Light-induced degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid perovskite thin film," *J. Phys. Chem. C* **121**, 3904 (2017).
- ³⁸G. Niu, W. Li, F. Meng, L. Wang, H. Dong, and Y. Qiu, "Study on the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells," *J. Mater. Chem.* **2**, 705 (2013).
- ³⁹N. H. Nickel, F. Lang, V. V. Brus, O. Shargaieva, and J. Rappich, "Influence of radiation on the properties and the stability of hybrid perovskites," *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700158 (2017).
- ⁴⁰D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchuchaval, S. Wheeler, J. R. Durranta, and S. A. Haque, "Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells," *Energy Environ. Sci.* **9**, 11850 (2016).
- ⁴¹S. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M. C. Schubert, S. W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H. S. Lee, and D. Kim, "UV degradation and recovery of perovskite solar cells," *Sci. Rep.* **6**, 38150 (2016).

⁴²G. Abdelmageed, L. Jewell, K. Hellier, L. Seymour, B. Luo, F. Bridges, J. Z. Zhang, and S. Carter, "Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **109**, 233905 (2016).

⁴³N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, and S. A. Haque, "The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers," *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 8208 (2015).

Realization and Characterization of CH₃NH₃PbI₃ /c-Si Heterojunction

Fatima Khelfaoui^{1,2,a*}, Itidel Belaidi^{2,b}, Nadhir Attaf^{2,c},
Mohammed Salah Aida^{3,d} and Jamal Bougdira^{4,e}

¹Faculté Sciences et Technologie Université Abbes Laghrour Khenchela-Algérie

²Equipe Nanomatériaux pour L'énergie et L'environnement (URSMA) Université Frères Mentouri Constantine-Algerie

³Department of Physics Faculty of Science King Abdulaziz University Djeddah KSA

⁴Institut Jean Lamour Université Lorraine Nancy-France.

^afatima.khelfaoui@yahoo.com, ^b43belaidi43@gmail.com, ^cnattaf1@yahoo.fr,
^daida_saleh2@yahoo.fr, ^eJamal.bougdira@univ-lorraine.fr

Keywords: CH₃NH₃PbI₃, Perovskite, c-Si, spin coating, heterojunction.

Abstract. In the present work we have reported the realization and characterization of CH₃NH₃PbI₃/c-Si heterojunction. It was achieved by depositing CH₃NH₃PbI₃ perovskite film on (P) doped single crystalline Silicon (c-Si) substrate by spin coating. The structural, optical and electrical properties of perovskite film were investigated. The electric characterization of the realized device was achieved through I-V and G-f measurements. The recorded I-V characteristic exhibits a rectifier behavior. This curve was used also to determine diode parameters; the ideality factor, the saturation current, the series resistance and the potential barrier. However, the conductance method was used to assess the interface state N_{ss} via (G/ω) versus angular frequency ω curve. The results were used to justify the large values of the ideality factor and the series resistance.

Introduction

The methylammonium lead triiodide (CH₃NH₃PbI₃) has attracted more and more researchers' attention since 2009, especially in photovoltaic conversion field. This material has high electronic and optical qualities; such as low exciton binding energy [1], larger carriers' diffusion lengths than those of inorganic materials [2–4], direct band gap and high absorption coefficient. Moreover, CH₃NH₃PbI₃ perovskite layers can be deposited at low temperature with several methods like spin and dip coating processes [5–8], vapor-assisted solution process [9–11] and ultrasonic spray deposition [12–14]. The CH₃NH₃PbI₃ layer is generally deposited on mesoporous TiO₂ film achieved at high temperature (400°C) in complex way which orients the research towards plane architecture. The objective of this work deals with the realization and the study of CH₃NH₃PbI₃/ (P) c-Si heterojunction. To our knowledge few works were made in this context. The use of single crystalline silicon (c-Si) as P type layer is motivated by its excellent semiconducting properties. It has a perfect crystalline structure and it is characterized by a high carriers mobility, a good absorption coefficient and a gap energy of 1.12 eV which match well with solar spectrum. In addition c-Si is the important material applied in many technological fields in the last few decades and it is available at an affordable cost.

Experimental Details

The achieved heterojunction as shown in Fig .1 is Au/ CH₃NH₃PbI₃/(P)c-Si/Au. It was realized by the deposition of CH₃NH₃PbI₃ thin film on (P) doped c-Si substrate which was taken from a commercial (P) c-Si wafer, produced by FZ method, having an orientation along 100 plane, a resistivity > 200 Ωcm⁻¹ and a thickness of 0.5 mm.

The perovskite film was deposited on cleaned (P) c-Si substrate by spin-coating technique at ambient air using a CH₃NH₃PbI₃ solution prepared with equimolar of PbI₂ and CH₃NH₃I in mixture solvent of N,N-dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO). This solvent was used since

it provides films with less porosity according to a previous work [15]. The centrifugation speed was fixed at 1500 rpm for 40 s to assure a better coating of the substrate surface. More details are available in our previous study [15].

Finally, the metal contacts were formed by depositing an Au thin film on both heterojunction sides by DC sputtering.



Fig. 1: Schematic drawn of the heterojunction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/(\text{P})\text{c-Si}$.

The film surface morphology was investigated using a Horiba Scientific JSM-7100 scanning electron microscope however the film structural and optical properties were defined by analysing a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film deposited in the same conditions on glass substrate [15]. The heterojunction characterization was made by I-V and G-f measurements using 370 programmable curve tracer and Agilent 4284A LCR- meter respectively.

Results and Discussion

Film Properties. The perovskite film thickness equal to 1308nm was measured by profil-meter. The XRD pattern of the film is shown in Fig 2. We observe the appearance of peaks localized at angles $2\theta = 14.14^\circ, 20.03^\circ, 24.27^\circ, 28.42^\circ, 31.85^\circ, 40.59^\circ$ and 43.16° respectively assigned to (110), (200), (202), (220), (310), (224) and (330) planes. These peaks reveal a tetragonal polycrystalline perovskite structure, with a strong preferential orientation according to the plane (110) which diffracts at $2\theta = 14.14^\circ$. Several authors have reported the same result [16-19]. Furthermore, the XRD peaks are very sharp, which reveals a high crystallinity of the deposited material. The calculated lattice parameters are $a=b=8.86\text{\AA}$ and $c=12.58\text{\AA}$ which are very close to the values found by other authors [20, 21].

Based on Williamson–Hall method [15, 22] described by Eq. 1, the average crystallites size and the deformation in the perovskite film were evaluated.

$$\beta \cos \theta = (k\lambda/D) + 4\varepsilon \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

Where D is the average crystallites size, ε is the deformation, β is the peak width at mid-height, θ is the diffraction angle, $k = 0.9$ and $\lambda = 1.54\text{\AA}$. By using the most intense diffraction peaks we have plotted $\beta \cos \theta = f(4 \sin \theta)$ curve presented in Fig. 3.

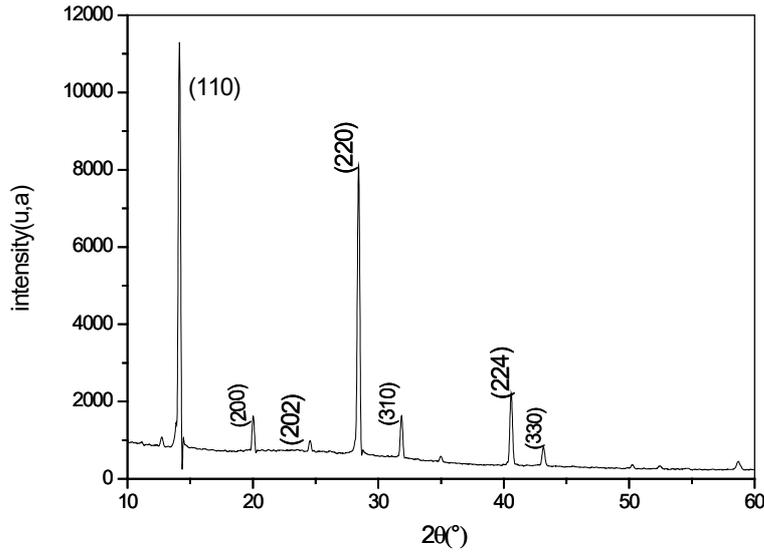


Fig. 2: XRD pattern of prepared perovskite film ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

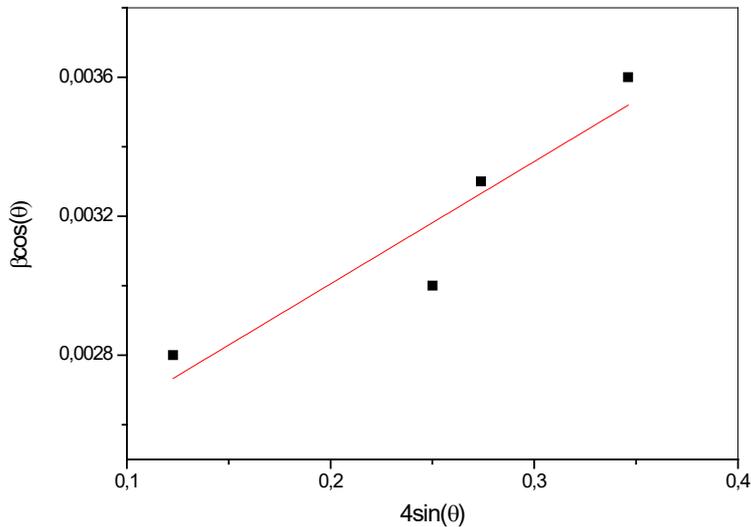
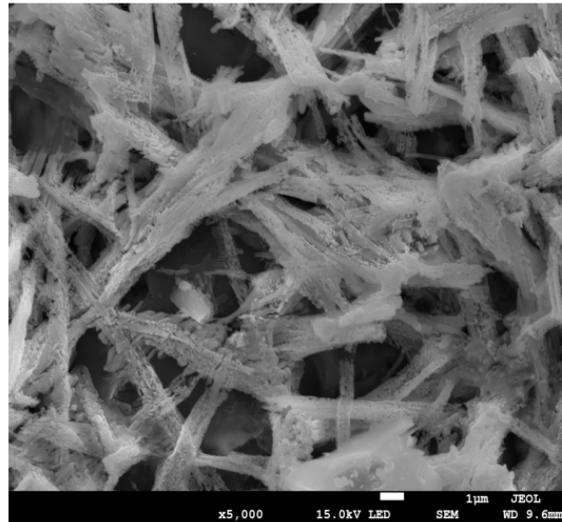


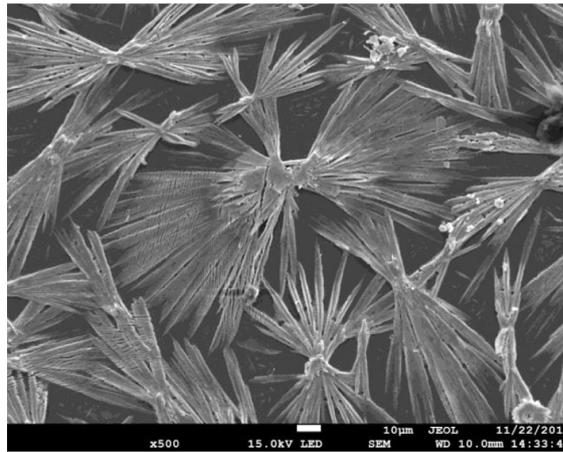
Fig. 3: Williamson–Hall plot used for calculating ϵ and D .

The deformation ϵ is the fit line slope while the crystallites average size D is deduced from the intersection of the fit line with the Y axis. The calculated values of ϵ and D are respectively 5.12×10^{-4} and 43.72 nm.

Fig. 4 a and b show SEM images of film deposited on c-Si and glass substrates respectively. The films are not continuous with pinholes. The morphology of the layer deposited on c-Si substrate is in form of connected wires however that deposited on glass substrate has butterfly forms. The difference can be originated from the substrate nature and surface state. Similar surface morphologies with different shapes were reported by other researchers concerning $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited on compact substrates [23].



(a)



(b)

Fig.4: SEM images of films surface deposited on: a) (P) c-Si substrate, b) glass substrate [15].

Fig.5 shows the optical transmittance of perovskite film in the visible range. The low transmittance indicates the high absorption coefficient of the material. The band gap energy was estimated using the Tauc relation [15] (Eq. 2), as shown in Fig. 6.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n. \quad (2)$$

Where A is a constant, E_g is the band gap, n was taken as equal to 1/2 since $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ has a direct band gap, h is the Planck's constant, ν is the frequency of incident photons and α is the film's absorption coefficient deduced from the transmittance spectra. The obtained E_g value is well suitable for photovoltaic conversion (1.54 eV).

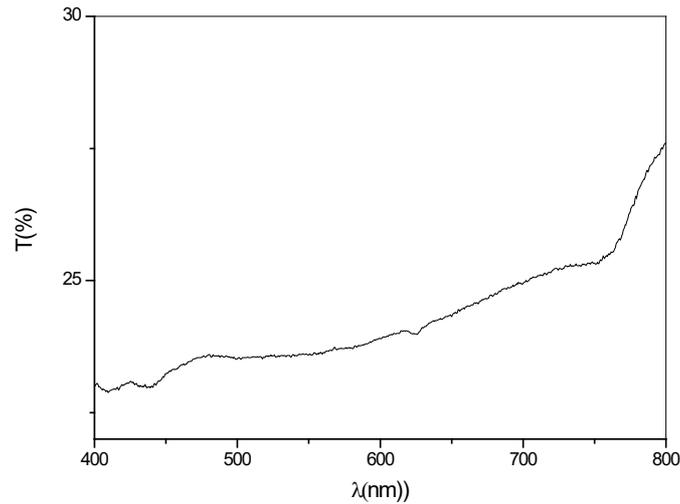


Fig. 5: Optical transmittance spectra of perovskite layer in the UV- visible range [15].

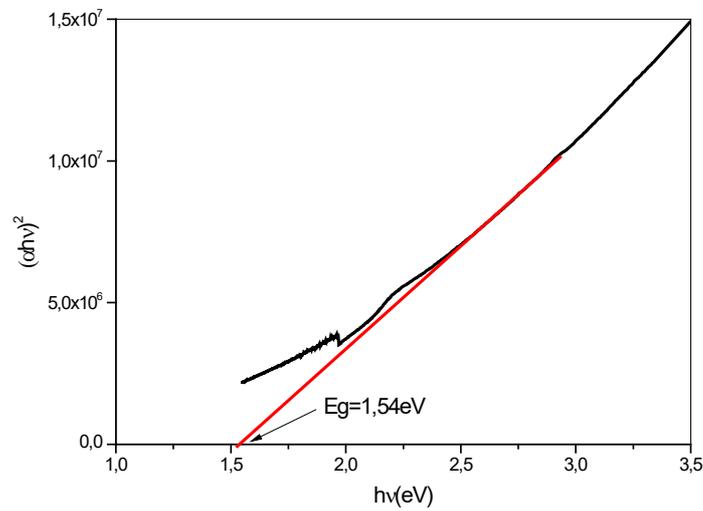


Fig. 6: The used Tauc plot for band gap determination [15].

The conductivity measurement was carried for different temperatures in order to extracting the energy activation E_a . As the conductivity is expressed by Eq. 3, the energy activation can be easily deduced from the slope of $\ln(\sigma)$ versus $(1/T)$ curve. E_a was found equal to 440 meV.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT). \quad (3)$$

Where: k is Boltzmann constant, σ_0 is constant, T is the measurement temperature.

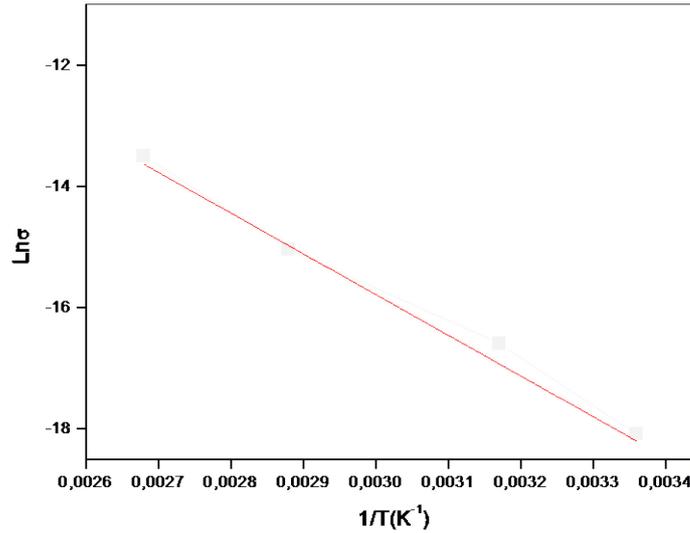


Fig. 7: $\ln\sigma$ plot as function of temperature inverse.

Device Properties. The heterojunction current–voltage (I-V) characteristic can be used to extract junction parameters such as: series resistance (R_s), diode ideality factor (n), saturation current (I_s), potential barrier height (ϕ_b) and the major conduction mechanisms through the junction. The I-V characteristic can be expressed by the following equation [24]:

$$I = I_s (\exp (qV/nkT) - 1). \quad (4)$$

Where I_s is the saturation current, according to diffusion model [25] it can be approximate by:

$$I_s = C \exp (-q\phi_b/kT). \quad (5)$$

Where V is the applied bias, C is a factor related to carriers speed at the interface [25], $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ is Boltzmann constant, T is device temperature when acquiring the I-V feature and q is electronic charge .

The I-V heterojunction characteristic is presented in Fig.8. It exhibits a rectifier behavior. The shape curve also reveals that the realized heterojunction is PN type. The film was prepared with a molar ratio ($[\text{PbI}_2]/[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}]$) equal to 1, according to Q. Wang et al [26] when the molar ration is superior to 0.5, it leads to N type perovskite which match well with the resulted heterojunction type.

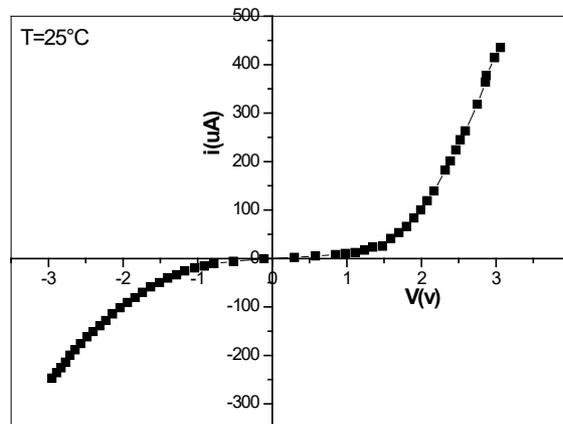


Fig. 8: I-V heterojunction characteristic (in dark) measured at ambient temperature.

For direct bias superior to 1.5 V, the current increases considerably and linearly with the voltage. This region was exploited for series resistance determination by using the relation [24] :

$$R_s = (dI/dV)^{-1}. \quad (6)$$

The calculated series resistance (2.9 k Ω) is relatively high. This may be attributed to the semiconductor-metal contacts, the porosity of the perovskite layer previously discussed and the interface states since the heterojunction realization was made in ambient air.

The ideality factor and saturation current were determined from $\ln(I)$ -V plot for forward bias. The ideality factor provides information on conduction mechanisms involved in the device. It may take different values which correspond to different slopes of the $\ln(I)$ -V characteristic. It is equal to 1 if the forward current is dominated by the recombination in the quasi-neutral regions while, recombination in the space charge region yields to an ideality factor equal to 2 [27]. The existence of different transport mechanisms or more complex phenomena gives raise the ideality factor much greater than 2.

The ideality factor n is defined as [27] :

$$n = (q/kT) \cdot (dV/d(\ln(I))). \quad (7)$$

The measured ideality factor in the realized device is 19, and the reverse saturation current (I_s) value, derived from the intercept of $\ln(I)$ with y axis (at $V=0$), is 1.35 μ A.

Several authors [28-32] have reported anomalous ideality factors in their heterojunctions. Some researchers [28-30] have explained their broad ideality factor in terms of metal contact nature. Shah-Li-Schubert and al. [28] revealed that a not-ohmic contact can be modeled as a series of diodes and resistors in series but, in this case, the obtained ideality factor will be the sum of ideality factors of these diodes. Others [31, 32] suggested that the large ideality factor is probably due to the presence of defect states in material lattice and or the presence of the traps in the interface.

The nature of semiconductor (S) - metal (M) contact is related to their work functions (Φ_S and Φ_M). In the case of $\Phi_M < \Phi_S$ the contact is ohmic if N type semiconductor whereas it is Schottky contact for P type [30]. The work function of the used metal (Au) is 5.1 eV, that of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is 4.43 eV (since the electronic affinity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ is 3.9 eV [33] and its activation energy is 0.44 eV calculated in this work) which could provide a Schottky contact. Furthermore, it is well known that $\Phi_{\text{Au}} < \Phi_{\text{Si(P)}}$ which lead to Schottky Si-Au contact.

We have also used the conductance method to estimate the interface states. This method is generally considered to be the most sensitive and useful method [34] to determine the interface states density.

Fig.9 illustrates the variation of G/ω versus angular frequency ω for $V=0.3$ V. The Maximum peak occurs when interface states are in resonance with the applied ac signal [34]. This figure exhibits a peak corresponding to interface defects characterized by their density and time constant. The interface defects N_{ss} was calculated using the appeared peak via Eq. 8 [34, 35] and the interface states time constant τ is equal to $1.98/\omega_r$, where ω_r is the angular frequency at which the G/ω peak occurs.

$$N_{ss} = (G/\omega)_{\text{max}} / (0.402 \cdot qS) \quad (8)$$

Where G is the conductance, q is unit electronic charge and S is the junction area. The obtained N_{ss} and τ are respectively 2.8×10^9 eV.cm⁻² and 1.16×10^{-8} s.

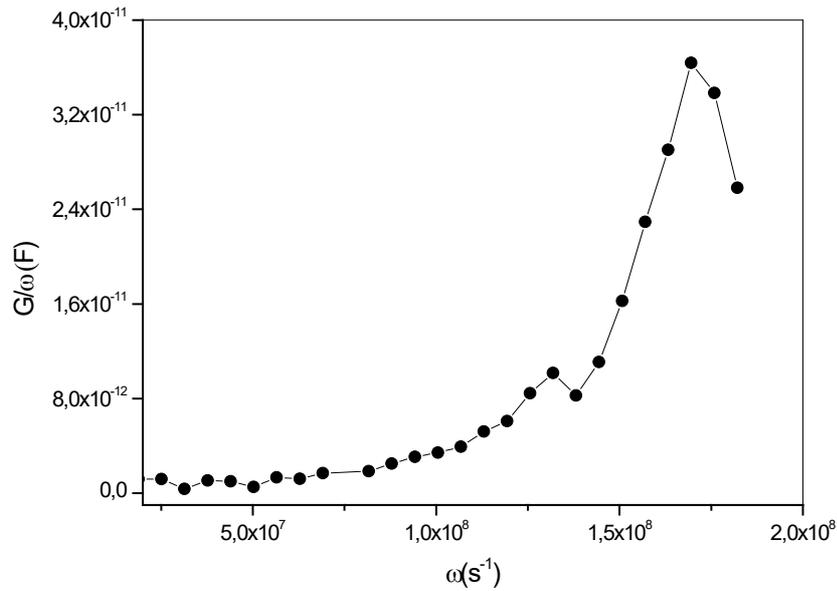


Fig. 9: Conductance dependence on angular frequency measurement of the prepared heterojunction.

These results suggest that the large values of the series resistance and the ideality factor were caused by two phenomena: (i) non-ohmic contacts Au/perovskite and Au/c-Si, and (ii) the presence of a high density of traps in the interface.

Fig. 10 illustrates the I-V characteristics measured at different temperatures. The temperature effect is unclear which is due probably to defects diversity and their influence on the conduction. These characteristics were used to calculate the reverse saturation currents at different temperatures (25, 50, 75 and 100°C).

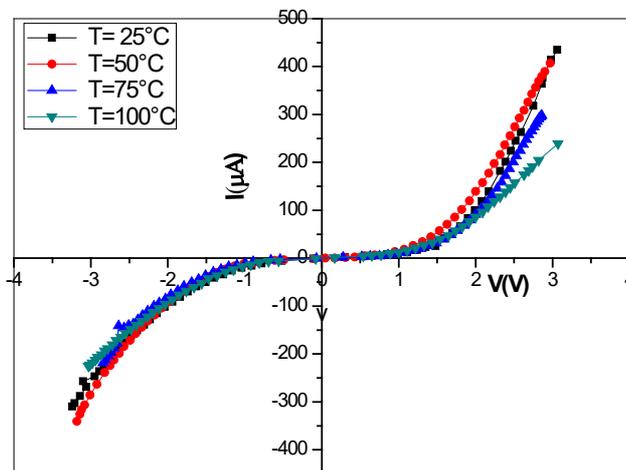


Fig. 10: I-V characteristics measured at various temperatures.

Fig. 11: shows the variation of $\ln(I_s)$ as function of $(10^3/T)$. This plot was used to extract the value of the barrier height ($\phi_b = 0.14$ V) from its slope.

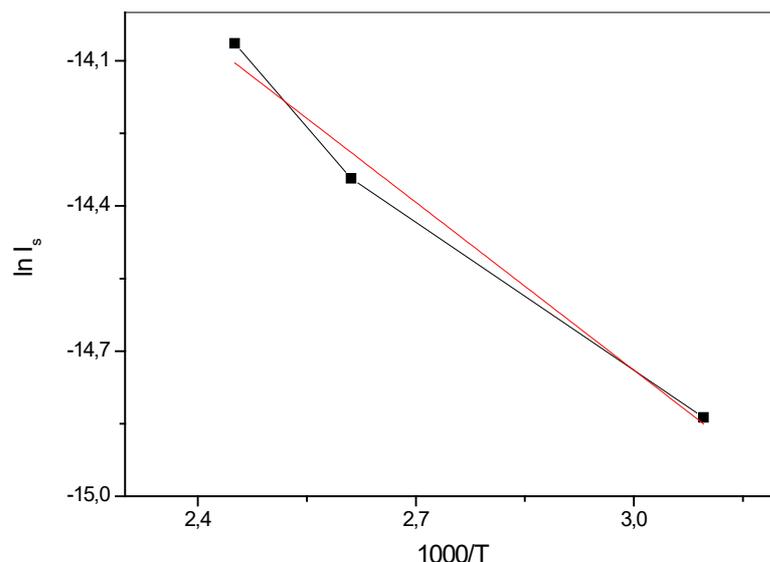


Fig. 11: $\ln(I_s)$ plot as function of $(10^3/T)$.

Conclusion

In this work we have realized $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /c-Si heterojunction in simple way by depositing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film on c-Si substrate using spin coating technic. The metal contacts were achieved by Au thin films coating of both heterojunction sides by DC sputtering. The structural, optical and electrical characterizations of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film reveal its tetragonal perovskite structure with an energy band gap of 1.54 eV and an activation energy of 440 meV. The heterojunction characterization was made through I-V and G-f measurements. The I-V feature confirms the PN type heterojunction and it exhibits a rectifier behavior with large values of series resistance and ideality factor. The G/ω versus angular frequency ω curve was used to determine the interface traps density and the time constant. The high values of series resistances and ideality factor were attributed to the nature of Au-semiconductor contacts and to the interface states which may be large since the device realization was made in ambient air.

References

- [1] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance, *J. Phys. Chem. Lett*, 5(6) (2014) 1035-1039.
- [2] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Sum, T. C. Mhaisalkar, Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Science*, 342 (2013) 344- 347.
- [3] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 μm in an organometal trihalide perovskite absorber, *Science* 342 (2013) 341–344 .
- [4] Y. Zhao, A. M. Nardes, K. Zhu, Solid-State Mesostructured Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Solar Cells: Charge Transport, Recombination, and Diffusion Length, *J. Phys. Chem. Lett*, 5 (2014) 490.
- [5] M. M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A. Rogach, Y. Yao, Z. Fan, Fabrication of efficient planar perovskite solar cells using a one-step chemical vapor deposition method, *Sci. Rep*, 5, (2015) 14083.
- [6] G. Hodes, Perovskite-Based Solar Cells, *Science*, 342 (2013) 317-318.
- [7] M.J. Carnie, C. Charbonneau, M.L. Davies, J. Troughton, T.M. Watson, K. Wojciechowski, H. Henry Snaith, D. A. Worsley, A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells, *Chem. Commun*, 49 (2013) 7893.

-
- [8] F. Wang, D. Meng, X. Li, Z. Zhu, Z. Fu, Y. Lu, Influence of annealing temperature on the crystallization and ferroelectricity of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 391.
- [9] L. K. Ono, M. R. Leyden, S. Wang, Y. Qi, Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 6693- 6713.
- [10] X. Ren, Z. Yang, D. Yang, X. Zhang, D. Cui, Y. Liu, Q. Wei, H. Fana, S. F. Liu, Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature, *Nanoscale*, 8 (2016) 3816.
- [11] S. M. Jain, B. Philippe, E. M. J. Johansson, B.-W. Park, H. Rensmo, Vapor phase conversion of PbI_2 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: spectroscopic evidence for formation of an intermediate phase, *J. Mat Chem A* 7 (2016).
- [12] Z. Liang, S. Shaohong Zhang, X. Xu, N. Wang, J. Wang, X. Wang, Z. Bi, G. Xu, N. Yuanc, J. Ding, A large grain size perovskite thin film with a dense structure for planar heterojunction solar cells *via* spray deposition under ambient conditions, *RSC Adv.*, 5 (2015) 60562.
- [13] J. G. Tait, S. Manghooli, W. Qiu, L. Rakocevic, L. Kootstra, M. Jaysankar, C. A. Masse de la Huerta, U.W. Paetzold, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremansa, J. Poortmans, Rapid composition screening for perovskite photovoltaics via concurrently pumped ultrasonic spray coating, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 3792.
- [14] H. Huang, J. Shi, L. Zhu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, Two-step ultrasonic spray deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for efficient and large area perovskite solar cell, *Nano Energy*, 27 (2016) 352.
- [15] I. Belaidi, F. Khelfaoui, N. Attaf, A. Azzizi and M. S. Aida, Solvent and Spinning Speed Effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Deposited by Spin Coating, *Phys. Status Solidi A*, (2019) 1900340.
- [16] A. Slonopas, B.J. Foley, J.J. Choi and M.C. Gupta, Charge transport in bulk $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite, *J. Appl. Phys.* 119 (2016), 074101.
- [17] J.J. Choi, X. Yang, Z.M. Norman, S.J.L. Billinge, J. S. Owen, Structure of Methylammonium Lead Iodide Within Mesoporous Titanium Dioxide: Active Material in High-Performance Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.* 14 (2014) 127.
- [18] J. Yu, X. Chen, Y. Wang, H. Zhou, M. Xue, Y. Xu, Z. Li, C. Ye, J. Zhang, P. A. van Aken, P. D. Lundac, H. Hao Wang, A high-performance self-powered broadband photodetector based on a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/ ZnO nanorod array heterostructure, *J. Mater. Chem. C*, 47 (2016) 7302.
- [19] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yana, S. Yang, All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO_2 nanowire arrays, *Nanoscale*, 5 (2013) 3245.
- [20] L. Atourki, E. Vega, B. Marí, M. Mollar, H. Ait Ahsaine, K. Bouabid, A. Ihlal, Role of the chemical substitution on the structural and luminescence properties of the mixed halide perovskite thin $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ($0 < x < 1$) films, *Appl. Surf. Sci.*, 371 (2016) 112 – 117.
- [21] L. K. Ono and Y. Qi, Surface and interface aspects of organometal halide perovskite materials and solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (22) (2016) 4764 - 4794.
- [22] L. B. Patle, P. K. Labhane, V. R. Huseand, A. L. Chaudhari, Structural Analysis of Cu Doped TiO_2 Nanoparticles using Williamson-Hall Method, *IJSRSET*, 1(5) (2015) 66-70.
- [23] Y. shi, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ in planar or mesoporous perovskite solar cells: comprehensive insight into the dependence of architecture on performance, *J. Phys. Chem C*, 119, 28 (2015) 15868 - 15873.
- [24] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York: Wiley, 1981.
- [25] H. Mathieu and H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, sixth ed., Dunod, Paris, 2009.
- [26] Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang, Qualifying composition dependent p and n self-doping in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 163508.

-
- [27] C. Sah, R. N. Noyce and W. Shockley, Carrier Generation and Recombination in p-n Junctions and p-n Junction Characteristics. Proc. IRE., 45 (1957) 1228.
- [28] J. M. Shah, Y.-L. Li, Th. Gessmann and E. F. Schubert, J. Appl. Phys., Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors ($n \gg 2.0$) in AlGaIn/GaN p-n junction diodes 94 (4) (2003).
- [29] M. Jing-Jing, J. Ke-Xin, L. Bing-Cheng, F. Fei, X. Hui, Z. Chao-Chao and C. Chang-Le, Rectifying and Photovoltage Properties of ZnO:Al/p-Si Heterojunction, Chin. Phys. Lett., (2010) 27107304.
- [30] F.Z. Boutebakh, M. Lamri Zeggar, N. Attaf, M.S. Aida, Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, Optik 144 (2017) 180-190.
- [31] N. K. Raddy, Q. Ahsanulhaq, J.H. Kim and Y. B. Hahn, Behavior of n-ZnO nanorods/p-Si heterojunction devices at higher temperatures Appl. Phys. Lett, 92 (2008) 043127.
- [32] S. Mridha, D. Basak, Ultraviolet and visible photoresponse properties of n-ZnO/p-Si Heterojunction, J. Appl. Phys., 101, (2007) 083102.
- [33] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, N. Miura, Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$, Phys. B Condens. Matter. 201 (1994) 427-430.
- [34] A. Tataroglu & R. E. Uyar, Analysis of density and constant time of interface state of MIS device, INDIAN J PURE & APPL PHYS, 54 (2016) 374-378.
- [35] H. M. Baran and A. Tataroglu, Determination of interface states and their time constant for Au/SnO₂/n-Si (MOS) capacitors using admittance measurements, Chin. Phys. B, 22(4) (2013) 047303.

ترسيب ودراسة طبقات البيروفسكايت للخلايا الكهروضوئية

الملخص:

في السنوات الأخيرة ، برز البيروفسكايت الهجين العضوي وغير العضوي كقناة جديدة من أشباه الموصلات ذات الخصائص الكهروضوئية المثيرة للاهتمام للأجهزة الكهروضوئية. تعد معرفة خصائصها البصرية والهيكلية والنقل مفتاحًا رئيسيًا لتحسين استقرار للخلايا الشمسية القائمة على البيروفسكايت. تركز هذه الأطروحة على ترسيب مواد البيروفسكايت $CH_3NH_3PbI_3$ عن طريق الطرد المركزي على ركائز زجاجية. تمت دراسة تأثيرات طبيعة المذيب وسرعة الدوران على شكل الفيلم وبنيته. يتم استخدام مذيلين: N، N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) ومزيج من ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) مع DMF. تتراوح سرعة الدوران بين 700 و 2000 دورة في الدقيقة. تشير ملاحظات المسح المجهر الإلكتروني (SEM) إلى أن الأفلام المعدة ليست مستمرة مع أشكال متفاوتة ؛ تتكون الأفلام من ألياف ممدودة. الدراسة البنيوية وضحت أن تركيب البلوري للشرائح كان ذو تركيبة tetragonal بينما الاتجاه البلوري المفضل في اتجاه المستوى (110). أظهرت الخصائص البصرية والكهربائية أن أفلام $CH_3NH_3PbI_3$ المحضرة بواسطة الطرد المركزي لها خصائص إلكترونية ضوئية جيدة. امتصاص جيد إلى حد ما في المجال المرئي بفجوة بصرية تساوي 1.54 eV. أظهرت الخصائص الكهربائية أن أغشية $CH_3NH_3PbI_3$ المحضرة مقاومة. كما اتضح أن الطبقات الرقيقة لـ $CH_3NH_3PbI_3$ حساسة للغاية لعدة عوامل: الرطوبة ، والأكسجين ، والإشعاع الضوئي ، ومن ناحية أخرى ، تم إجراء دراسة الوصلة غير المتجانسة بواسطة تقنيات IV و CV مما جعل من الممكن تحديد المعلمات الكهربائية غير متجانسة.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت ، الخلايا العضوية غير العضوية ، الخلايا الشمسية ، الخلايا الكهروضوئية ، غير المتجانسة.

Deposition and study of perovskite layers for photovoltaic

Summary:

In recent years, hybrid organic-inorganic perovskites have emerged as a new class of semiconductors with very interesting optoelectronic properties for photovoltaic devices. This thesis focuses on the deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite materials by spin-coating on glass substrates. The effects of the nature of the solvent and the speed of rotation on the morphology of the films and the structure are studied. Two solvents are used: N, N-dimethylformamide (DMF) and a mixture of dimethylsulfoxide (DMSO) with DMF. The rotation speed varies between 700 and 2000 rpm. Scanning electron microscopy (SEM) observations indicate that the films prepared are not continuous with varying morphologies; the films are formed of elongated fibers. The structural characterization of the films revealed that the latter have a tetragonal structure of the prepared perovskite with a preferential orientation towards (110). The optical and electrical characterizations have shown that the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films deposited by spin coating have good optoelectronic properties. good absorbance in the visible range with an optical gap equal to 1.54eV. The electrical characterizations have shown that the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films prepared are resistive; the thin layers of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ turn out to be very sensitive to several factors: humidity, oxygen, light irradiation, On the other hand, the study of the heterojunction was made by the IV and CV techniques which made it possible to determine the electrical parameters heterojunction.

Keywords: perovskite, organic-inorganic, photovoltaic, heterojunction

Résumé :

Depuis quelque années, les pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues comme une nouvelle classe de semi-conducteurs possédant des propriétés optoélectroniques très intéressantes pour les dispositifs photovoltaïques. La connaissance de leurs propriétés optiques, structurales et de transport est une clé majeure pour optimiser le matériau, et obtenir ainsi l'augmentation des rendements et la stabilité des cellules solaires à base de pérovskite. Cette thèse porte sur la déposition des matériaux de pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ par spin-coating sur des substrats en verre. Les effets de la nature du solvant et de la vitesse de rotation sur la morphologie des films et la structure sont étudiés. Deux solvants sont utilisés: le N, N-diméthylformamide (DMF) et un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) avec du DMF. La vitesse de rotation varie entre 700 et 2000 tr / min. Les observations par SEM indiquent que les films préparés ne sont pas continus avec des morphologies variables; les films sont formés de fibres allongées. La caractérisation structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure tétragonale de la pérovskite préparée avec une préférentielle orientation vers (110). Les caractérisations optiques et électriques ont montré que les films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés par spin coating ont des bonnes propriétés optoélectroniques. Une assez bonne d'absorbance dans le visible avec un gap optique égal à 1.54eV. Les caractérisations électriques ont montré que les films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparés sont résistives ; les couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s'avèrent très sensibles à plusieurs facteurs : la humidité, oxygène, irradiation lumineuse, En revanche, l'étude des paramètres électriques de l'hétérojonction a été réalisée par les techniques I-V et C-V.

Mots clés : pérovskites, organiques-inorganiques, cellules solaires, photovoltaïque, hétérojonction.