



HAL
open science

Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem

Thibault Lemerrier

► **To cite this version:**

Thibault Lemerrier. Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem. Matériaux. Université Savoie Mont Blanc, 2020. Français. NNT : 2020CHAMA048 . tel-03182048

HAL Id: tel-03182048

<https://hal.science/tel-03182048>

Submitted on 7 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SAVOIE MONT BLANC

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Thibault LEMERCIER

Thèse dirigée par **Lionel FLANDIN**, Professeur, USMB
et co-encadrée par **Lara PERRIN**, Maître de conférences, USMB
et co-encadrée par **Solenn BERSON**, Ingénieur de recherche, CEA
et co-encadrée par **Emilie PLANES**, Maître de Conférences, USMB

Préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces** et au sein du **CEA / LITEN / Laboratoire des Modules Photovoltaïques Organiques** dans l'École Doctorale **I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**.

Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem

Thèse soutenue publiquement le **4 Décembre 2020**,
devant le jury composé de :

Monsieur Lionel FLANDIN

Professeur, USMB, Directeur de thèse

Madame Fannie ALLOIN

Directeur de recherche, CNRS, Président du jury

Madame Mireille RICHARD-PLOUET

Directeur de recherche, IMN, Rapporteur

Monsieur Frédéric SAUVAGE

Directeur de recherche, UPJV, Rapporteur

Monsieur Jean-Jacques SIMON

Professeur, IM2NP, Examineur

Monsieur David MARTINEAU

Ingénieur Chercheur, Solaronix, Invité

Madame Lara PERRIN

Maître de Conférences, USMB, Membre

Madame Solenn BERSON

Ingénieur Chercheur, CEA / Liten, Membre

Madame Emilie PLANES

Maître de Conférences, USMB, Membre

Remerciements

Mon intérêt pour les pérovskites a commencé à se manifester, je crois inconsciemment, lors d'un cours durant mon cursus d'ingénierie à l'ENSIACET lorsque M. Jérémie SOULIE, en a parlé comme étant des matériaux aux propriétés fascinantes. Je le remercie ainsi en premier car cela m'a orienté quant au choix de mon stage de fin d'étude qui porta, en partie, sur ces matériaux et appliqués au photovoltaïque.

D'ailleurs, je tiens à aussi remercier mon ancien tuteur de stage, M. Rafik BENRABBAH, sans qui cette aventure autour des pérovskites (et des tandems ; nous étions les précurseurs !) ainsi que tout ce travail de thèse n'auraient tout simplement pas existé.

L'ensemble de ces travaux a aussi pu être réalisé grâce au soutien et à la collaboration de l'équipe LMOPS (ou GUIDE) du LEPMI ainsi que du laboratoire LMPO du CEA-Liten & INES. Cette expérience de thèse a été l'occasion de découvrir plus en profondeur le métier de la recherche, ses rouages dans son fonctionnement et son organisation ainsi que les contraintes qui sont amenées à être rencontrées sur le plan scientifique, technique et humain, valable à une échelle académique et (pré-)industrielle. Je remercie donc ces deux entités qui m'ont fait part de leur confiance pour rejoindre leur laboratoire.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Lionel FLANDIN, et mes encadrantes, Mme Lara PERRIN, Mme Solenn BERSON et Mme Emilie PLANES, qui m'ont accompagné et épaulé tout au long de ces 3 longues et courtes années. Chacun a été à l'écoute dans mes moments de doutes, s'est montré disponible quand j'en avais besoin (même quand je débarque à l'improviste dans leur bureau), et a fait part de leurs conseils et remarques parfois sévères, mais pour me tirer vers le haut et en se voulant du mieux de leur possible bienveillant. J'ai notamment apprécié les échanges constructifs avec Mme Solenn BERSON, son soutien et sa franchise. Je souhaite en outre adresser des remerciements particuliers à Mme Lara PERRIN, qui a encadré la majeure partie de ma thèse. J'ai en effet apprécié sa disponibilité, sa rigueur, son optimisme, ses encouragements, son implication dans mes recherches ainsi que les nombreuses discussions passionnantes que nous avons eues. Chacun m'a donc permis à leur manière d'acquérir un niveau de rigueur plus élevée et un niveau scientifique plus mature.

De plus, je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail en ayant posé des questions pointues mais pertinentes et avoir eu le courage d'assimiler l'intégralité de ce long manuscrit de thèse. Mes remerciements s'adressent ainsi en particulier à M. Frédéric SAUVAGE et Mme Mireille RICHARD-PLOUET qui ont accepté d'être rapporteurs, à M. Jean-Jacques SIMON qui a accepté d'être examinateur, à M. David MARTINEAU qui a répondu présent en tant qu'invité, et à Mme Fannie ALLOIN qui a accepté volontiers de présider ce jury de thèse.

Evidemment, le déroulement de cette thèse n'aurait pas été ce qu'il a été grâce aux différentes et innombrables personnes que j'ai eu la chance de rencontrer que ce soit au LMOPS, LMPO, INES et ailleurs. Peut-être suis-je un peu naïf sur le plan de l'esprit critique, mais j'ai quand même apprécié les tendances générales et cet élan collectif qui émanent des personnes de ce milieu : leur authenticité, leur bienveillance, leur respect, leur spontanéité et leur altruisme. C'est pourquoi, je tiens à remercier chaleureusement toutes ces personnes qui m'ont côtoyé et aidé de près comme de loin durant ces 3 ans aussi bien d'un point de vue scientifique que personnel. Mes remerciements vont ainsi à :
l'équipe LMOPS : M. Nicolas CHARVIN, M. Gilles DE-MOOR, M. Julien GIBOZ, M. Johann RAVAUX, Mme Florence DUBELLEY, M. Christophe CARRAL, Mme Marjorie ESNAULT, M. Ali NOURDINE, Mme Corine BAS, M. David BROWN et Mme Sylvie NEYERTZ ;
au laboratoire LMPO : M. Matthieu MANCEAU, Mme Muriel MATHERON, Mme Noëlla LEMAITRE, M. Stéphane CROS, Mme Nathalie NGUYEN, M. Olivier DUPRE, Mme Elise BRUHAT, Mme Carine ROUX, Mme Caroline BAS et Mme Emmanuelle FAYARD ;
et aux autres laboratoires du CEA et d'INES : M. Anthony VALLA (merci pour les images MEB), Mme Delfina MUNOZ, M. Wilfried FAVRE, M. Jordi VEIRMAN, Mme Florence ARDIACA, M. Thibaut DESRUES, M. Raphaël CABAL, M. Florent SOUCHE, M. Frédéric FASOLA, Mme Amal CHABLI, M. Romain COUDERC, M. Martin VANDENBOSSHE et M. Romain CARIOU.

En plus de cela, j'aimerais remercier notamment tou(te)s les ancien(ne)s et actuel(le)s DPSTI (doctorants, post-docs, stagiaires, techniciens, ingénieurs) qui furent collègues de bureau (ou non, ça dépend) et qui, surtout, sont pour moi des ami(e)s avec qui j'ai passé des moments, soirées et week-ends mémorables !

Côté LMOPS, on y trouve Sacha (prémices d'une époque dorénavant révolue) Zeinab (la belle « princesse »), Quentin (et son bruitage inimitable de la goutte d'eau), Manon (la grande blonde ; elle se qualifie elle-même de blonde ! Pour ma défense...), Marwen (le colosse au cœur tendre, mais faut creuser un peu quand même...), Donia (la silencieuse), Mirella (elle ne parle pas, elle chante ! d'où Mi-Ré-Laaa !), François-Xavier (notre [ancienne] mascotte, un peu fragile mais trop choupinoupinette !), Saman (discret mais bien présent), Marwa (semble froide mais c'est une crème) Cynthia (sous ses airs d'ange se cache une passionnée d'oranges SANGUINES) Rachel (notre Bretonne toute mimi [à prononcer haut dans les aigus]), Noémie D. (la sportive invertébrée), Diana (notre Américaine qui parle français mieux que nous) et Johann (l'aventurier aux anecdotes et jeux de mots « fabuleux », tout est relatif, mais en vrai j'aime bien).

Côté LMPO/LHET, il y a Vincent B. (bien que catégorique sur les bords avec son franc parlé, on peut compter sur lui et son amitié, d'ailleurs merci pour les week-ends ski passés en ta compagnie !), Marc-Antoine (le passionné excentrique et le génie incompris avec qui j'ai agréablement et abondamment discuté), Pia (attention ! appartient à la mafia libanaise), Apolline (euh... Apo ! pardon, PARDON !), Léo (mon jumeau caché), Mathilde F. (dont l'enthousiasme DE-BOOOOOORDE !!!), Mathis (et sa relativité non

restreinte : « t'inquiète pas, au pire t'es ingénieur »), Félix Ga. (Po Ping de Kung Fu Panda avec le même appétit mais en... SEC !), Daniel (le « séducteur », j'insiste sur les guillemets, bon je dis ça mais heureusement que tu as été là quand même !), Van Son (aaah, sans lui, on rigolerait beaucoup moins, c'est notre Vietnamien préféré), le duo Elise & Manue (commérages, rumeurs, potins, analyses statistiques... tout y est, et c'est rigoureux), Axel (l'archétype du footballeur américain, mais en beaucoup mieux ! *Love*), Carine (remplaçante de Pascal mais est clairement plus attractive ! hehehe... bon ok, plus sérieusement, c'était vraiment chouette de travailler et de festoyer avec toi !), Liam (stagiaire sauveur, mais que ça ne te monte pas à la tête !), et Caroline (« je peux pas j'ai aqua-poney... »).

Mais, c'est qu'il y en a encore et à ne surtout pas négliger ! : Antoine, Audrey, Maxime, Stéphane G., Camille, Mylène, Noémie T., Valentin G., Julien S., Arnaud Joël, Charles, Baptiste, Lucille, Gilles, Jérémy, Mathilde W., Vincent G., Julien B, C. et D., José, Arthur, Valentin M., Grégoire, Marina, Félix Gé., Ravi, Tanguy, Alice, Sarra, Lisa, Guillaume...

En parallèle de ces remerciements pour ces personnes rencontrées dans le cadre du travail, je souhaite aussi remercier profondément mes ami(e)s rencontré(e)s sur le chemin de la vie : à Dijon avec mes ami(e)s d'enfance, à Nantes grâce aux amitiés forgées aux entraînements de tennis, au lycée et en classe prépa, et à Toulouse avec les irréductibles, incomparables et chers TIZES.

Une avant-dernière chose avant de terminer (oui c'est long), je crois qu'il est important que je remercie un événement que tout le monde a fait face mais qui m'a, pour ma part, particulièrement bien aidé : le [1^{er}] confinement lié au SARS-CoV 2. Cela peut paraître bizarre et faire polémique, mais honnêtement, de mon point de vue, jamais je n'aurais pu finir cette thèse dans les temps. Et puis, il m'a bien aidé quand mes cellules cardiaques en avaient le plus besoin.

En dernier mais non le moindre, je remercie énormément ma famille car elle m'a grandement soutenu ; elle l'a toujours fait dans les moments difficiles et le fera encore. J'ai beaucoup de chance. Elle a été particulièrement présente pour la 3^{ème} année de ma thèse dont les péripéties, bien que dures à surmonter, m'ont davantage rapproché d'elle. Je pense surtout à ma première couche familiale : ma mère, mon père et ma sœur. Mais, je n'oublie pas mes (demi-)frères, ma tante Lyonnaise et Mayennaise, et mon oncle Mayennais ainsi que mes sept cousines et mon cousin. Enfin, malgré ma tendance aux abonnés absents, il y a aussi mes grands-parents qui m'ont toujours suivi avec attention et qui sont extrêmement fiers de mon parcours, certainement plus que moi-même. Mes grands-parents et ma famille méritent donc que je leur dédie ce travail.

Table des matières

Glossaire	9
Introduction générale	13
A. Contexte	13
B. Objectifs de l'étude	15
C. Organisation du travail et structure du mémoire	16
CHAPITRE I. Etat de l'art	19
A. Matériaux pérovskites	19
A.1. Structure cristalline	19
A.2. Procédés de dépôt	21
A.2.1. Synthèse par voie humide.....	21
A.2.2. Ingénierie des solutions	23
A.2.3. Synthèse par voie sèche.....	26
A.3. Propriétés optoélectroniques	27
A.4. Stabilité et phénomène d'hystérèse	29
B. Cellules solaires pérovskites	32
B.1. Généralités sur le photovoltaïque.....	32
B.2. Cellules pérovskites : structures de type N-I-P & P-I-N et architectures mésoporeuses & planaires	33
B.3. Ingénierie des interfaces	35
B.3.1. Couches de transport de trous (HTL) et interface HTL / pérovskite	37
B.3.2. Couches de transport d'électrons (ETL) et interface pérovskite / ETL.....	41
B.4. Cas des cellules semi-transparentes	46
B.4.1. Electrodes transparentes conductrices.....	46
B.4.2. Applications en tandem	47
C. Synthèse de l'état de l'art	51
CHAPITRE II. Matériaux et méthodes	53
A. Choix des matériaux	53
A.1. Matériaux pérovskites.....	53
A.2. Matériaux d'interface	53
A.3. Electrodes.....	54
B. Méthodologie expérimentale	55
B.1. Protocoles d'élaboration des dispositifs photovoltaïques	55
B.2. Techniques de caractérisation	61
CHAPITRE III. Cristallisation et mise en œuvre de la couche pérovskite dans la structure de type P-I-N	74
A. Pérovskite simple cation : MAPbI₃{Cl}	75
A.1. Temps de recuit de la couche pérovskite déposée sur PTAA	75
A.1.1. Caractérisations J-V en dispositifs opaques	76
A.1.2. Caractérisations optiques et structurales	78

A.2. Comparaison avec la structure de type N-I-P	84
A.2.1. Caractérisations J-V en dispositifs opaques	85
A.2.2. Caractérisations optiques et structurales	89
A.3. Conclusion intermédiaire	96
B. Pérovskite mixte : $FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)_3$	98
B.1. Protocole d'élaboration de la pérovskite et conformité de couche	99
B.1.1. Problématique de conformité de couche	99
B.1.2. Nature de l'anti-solvant	102
B.2. Temps d'éjection de l'anti-solvant et nature de l'HTL	105
B.2.1. Introduction et approche	105
B.2.2. Cas des demi-cellules (avec PTAA, PEDOT:PSS et TFB)	108
B.2.3. Cas des cellules solaires (avec PTAA, PEDOT:PSS et TFB)	124
B.3. Développement approfondi avec le TFB	130
B.3.1. Mise à niveau du dépôt de la couche pérovskite et de l'empilement de type P-I-N	131
B.3.2. Temps d'éjection de l'anti-solvant (TEA)	134
B.3.3. Introduction d'un temps de séchage avant recuit (TSAR)	143
B.4. Conclusion intermédiaire	164
C. Conclusions du chapitre	166
CHAPITRE IV. Vers une configuration semi-transparente	168
A. Pérovskite mono-cation : $MAPbI_3\{Cl\}$	170
A.1. Interface de type N	170
A.1.1. Dispositifs opaques avec $PC_{60}BM$	170
A.1.2. Dispositifs opaques avec SnO_2	173
A.2. Intégration de l'électrode transparente conductrice	178
A.2.1. Propriétés de la couche d'ITO employée	179
A.2.2. Compatibilité en dispositifs opaques de type P-I-N et N-I-P	181
A.2.3. Dispositifs semi-transparentes de type P-I-N et N-I-P	185
A.2.4. Conclusion intermédiaire	193
B. Pérovskite mixte : $FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)_3$	194
B.1. Interface de type N	194
B.1.1. Optimisation optique de la bicouche $PC_{60}BM$ / BCP	195
B.1.2. De la bicouche $PC_{60}BM$ / BCP à la bicouche $PC_{60}BM$ / SnO_2	199
B.1.3. Synthèse	209
B.2. Intégration de l'électrode transparente conductrice	209
B.2.1. Recettes et propriétés des couches d'ITO employées	211
B.2.2. Compatibilité en dispositifs opaques de type P-I-N	212
B.2.3. Dispositifs semi-transparentes de type P-I-N	229
B.3. Conclusion intermédiaire	239
C. Conclusions du chapitre	241
Conclusion générale et perspectives	243
A. Conclusion générale	243
B. Perspectives	246
Annexes	253
Références	274

Glossaire

2PACz	Acide 2-(9H-carbazol-9-yl)éthylphosphonique
2T	2-terminaux
4T	4-terminaux
5-AVAI	Iodure d'acide valérique de 5-ammonium
AE	Acétate d'éthyle
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium ou alumine
ALD	Dépôt de couches minces atomiques
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
AZO	Oxyde de zinc dopé aluminium
BC	Bande de conduction
BCP	Bathocuproïne
Bphen	4,7-diphényl-1,10-phénanthroline
BV	Bande de valence
C ₆₀	Buckminsterfullerène
CB	Chlorobenzène
CdTe	Tellurure de cadmium
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CIGS	Cuivre indium gallium sélénium
CsI	Iodure de césium
CuSCN	Thiocyanate de cuivre
CVD	"Chemical vapor deposition" ou Dépôt chimique en phase vapeur
DMF	N,N-diméthylformamide
DMI	1,3-diméthyl-2-imidazolidinone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ED	Ether diéthylique
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EQE	"External quantum efficiency" ou Efficacité quantique externe
ETC	Electrode transparente conductrice
ETL	"Electron-transport layer" ou Couche de transport d'électrons
FACl	Chlorure de formamidinium
FAI	Iodure de formamidinium
FDT	20,70-bis(bis(4-méthoxyphényl)amino)spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b ₀]dithiophène-4,90-fluorène]
FF	"Fill factor" ou Facteur de remplissage
FTO	Oxyde d'étain dopé au fluor
FWHM	"Full width at half maximum" ou Largeur à mi-hauteur
GBL	γ-butyrolactone
HOMO	"Highest occupied molecular orbital" ou Orbitale moléculaire occupée la plus haute
HTL	"Hole-transport layer" ou Couche de transport de trous
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin

iBAI	Iodure d'isobutylammonium
IC ₆₀ BA	Indène-C60 bisadduct
IH	Indice d'hystérèse
INES	Institut national de l'énergie solaire
IPA	Isopropanol
IPS	"Inversed photoemission spectroscopy" ou Spectroscopie de photoémission inversée
IQE	Internal quantum efficiency" ou Efficacité quantique interne
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
IZO	Oxyde de zinc et d'indium
J _{sc}	"Short-circuit current density" ou Densité de courant en court-circuit
LEPMI	Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces
LiF	Fluorure de lithium
Li-TFSI	Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
LMOPS	L'équipe matériaux organiques à propriétés spécifiques
LMPO	Laboratoire des modules photovoltaïques organiques
LUMO	"Lowest unoccupied molecular orbital" ou Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
MACl	Chlorure de méthylammonium
MAI	Iodure de méthylammonium
MeO-2PACz	Acide [2-(3,6-diméthoxy-9H-carbazol-9-yl)éthyl]phosphonique
MgF ₂	Fluorure de magnésium
MoO ₃	Oxyde de molybdène
NDI	Naphtalène diimide
NiO	Oxyde de nickel
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
o-DCB	1,2-dichlorobenzène
o-xylène	1,2-diméthylbenzène
P3CT	Poly[3-(4-carboxylatebutyl)thiophène]
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PbBr ₂	Bromure de plomb
PbCl	Chlorure de plomb
PbI ₂	Iodure de plomb
PC ₆₀ BM	Phényl-C61-butyric-acide-méthyl ester
PCE	"Power conversion efficiency" ou Rendement de conversion électrique
PEAI	Iodure de phényléthylammonium
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):polystyrène sulfonate de sodium
PEIE	Polyéthylèneimine éthoxylate
PET	Polyéthylène téréphtalate
PFN-P2	Dibromure de poly(9,9-bis(3'-(N,N-diméthyl)-N-éthylammoniumpropyl-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène))
PL	Photoluminescence
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
Poly-TPD	Poly(4-butyl-N,N-diphénylaniline)

PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTAA	Poly(triarylamine)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTQ10	Poly[(thiophène)-alt-(6,7-difluoro-2-(2-hexyldécyloxy)-quinoxaline)]
PV	Photovoltaïque
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
SAM	"Self-assembled monolayer" ou Monocouche auto-assemblée
SHJ	Silicium hétérojonction
SiO ₂	Oxyde de silicium ou silice
SnO ₂	Oxyde d'étain
Spiro-OMeTAD	N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-octakis(4-méthoxyphényl)-9,9'-spirobi[9H-fluorène]-2,2',7,7'-tetramine
ST	Semi-transparent
TAS	"Thermal admittance spectroscopy" ou Spectroscopie thermique d'admittance
tBP	4-tert-butylpyridine
TEA	Temps d'éjection de l'anti-solvant
TFB	Poly[(9,9-dioctylfluorényl)-2,7-diyl]-co-(4,4'-(N-(p-butylphényl))diphénylamine)]
TFE	2,2,2-trifluoroéthanol
TiO ₂	Oxyde de titane
TL	Toluène
TLM	"Transfert length method" ou Méthode par la longueur de transfert
TRPL	"Time-resolved photoluminescence spectroscopy" ou Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps
TSAR	Temps de séchage avant recuit
TSC	"Thermally stimulated current" ou Courant thermiquement stimulé
UPS	"Ultraviolet photoemission spectroscopy" ou Spectroscopie de photoémission sous UV
USMB	Université Savoie Mont Blanc
V _{oc}	"Open circuit voltage" ou Tension en circuit ouvert
w/GMF	"With glass microfiber" ou Avec microfibre de verre
WO ₃	Oxyde de tungstène
X26	N2-(2-(bis(4-méthoxyphényl)amino)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-7-yl)-N2,N7,N7-tris(4-méthoxyphényl)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2,7-diamine
X55	N2,N7-bis(4-méthoxyphényl)-N2,N7-di(spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2-yl)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2,7-diamine
Z26	4,4'-((1E,1'E)-(3,4-diméthoxythiophène-2,5-diyl)bis(éthène-2,1-diyl))bis(N,N-bis(4-méthoxyphényl)aniline)
ZCE	Zone de charge d'espace
ZnO	Oxyde de zinc
ZTO	Oxyde d'étain et de zinc

Introduction générale

A. Contexte

En parallèle de la croissance économique actuelle des pays développés, la montée en puissance à partir des années 2000 des pays émergents et des pays en voie de développement [1], couplée à l'augmentation de la population mondiale [2], entraînent des besoins énergétiques mondiaux qui s'accroissent au fil des ans [3]. Ces besoins énergétiques reposent à plus de 80 % sur une production d'énergie issue de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) comme l'illustre la **Figure 1a**. Toutefois, ce type de production d'énergie, liée à l'activité humaine, rejette des gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone dans l'atmosphère [4], contribuant donc grandement au réchauffement climatique [5].

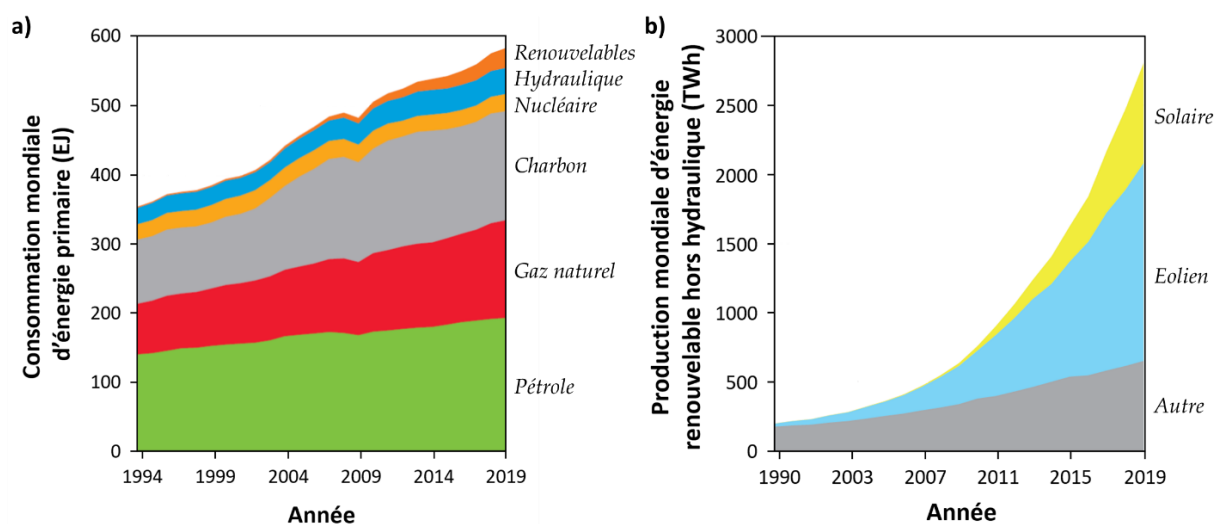


Figure 1 : (a) Evolution de la consommation énergétique mondiale en fonction des différentes sources d'énergie primaire lors des vingt-cinq dernières années (EJ = exajoule) ; et (b) évolution de la production mondiale d'énergie renouvelable (hors hydraulique) lors des vingt-neuf dernières années. [6]. L'énergie hydraulique, bien que renouvelable, est dissociée des énergies renouvelables de par sa plus grande présence sur le marché mondial et son développement plus avancé dans l'histoire (milieu du XIXème siècle) [7].

Afin d'assurer un avenir durable pour les générations actuelles et futures, des plans d'action ont alors été mis en place comme avec l'Accord de Paris dont l'objectif est de maintenir à moins de 2 °C par rapport au niveau préindustriel l'augmentation de la température mondiale [8]. Outre cette problématique environnementale, les combustibles fossiles sont par nature épuisables et ne peuvent donc pas assurer la pérennité de l'avenir énergétique. L'évolution vers une autre méthode de vie et de

consommation s'avère donc nécessaire en privilégiant notamment une production d'énergie sur la base des énergies décarbonées : nucléaires et renouvelables.

L'énergie nucléaire est néanmoins un cas à part puisqu'elle engendre lors de son fonctionnement, non pas des gaz à effet de serre [9], mais des déchets radioactifs dont le stockage et l'élimination est actuellement une problématique majeure [10]. D'où le développement récent de plus en plus intense des énergies renouvelables (voir **Figure 1b**) telles que l'éolien, le solaire, la biomasse et la géothermie (l'hydraulique n'évolue, quant à lui, que faiblement de par son développement plus précoce dans l'histoire [7] par rapport aux autres énergies renouvelables).

Même s'il est important de considérer et de développer toutes ces formes d'énergie afin d'avoir une diversité dans les sources de production énergétique et donc de garantir sa robustesse, le solaire se présente comme une ressource particulièrement attractive et prometteuse. Il constitue en effet une ressource abondante, accessible partout sur Terre et « illimitée » à l'échelle de l'humanité [11].

Au sein même de l'énergie solaire, deux branches majeures se distinguent et se caractérisent par leur façon d'exploiter cette énergie : le solaire thermique et le solaire photovoltaïque (PV). Le premier produit directement de la chaleur, ou, si la température est élevée, la convertit en électricité (solaire thermique à concentration). Et le second transforme quant à lui directement l'énergie solaire en énergie électrique grâce au phénomène photo-électrique (voir **p. 32**). Cette branche énergétique prend d'ailleurs de plus en plus d'ampleur ces dernières années où l'installation de parcs PV est davantage conséquent d'année en année [12], [13].

Toutefois, le PV requiert d'être économiquement plus abordable en abaissant les coûts de l'électricité produite afin de s'annoncer comme une solution technologique future compétitive dans le secteur de l'énergie. La rentabilité de la production d'électricité PV fait en effet face à plusieurs verrous technologiques, avec entre autres, d'un côté l'efficacité de conversion énergétique des modules PV et de l'autre leur durabilité dans le temps. Des rendements plus élevés et des durées de vie plus grandes réduisent les coûts de l'électricité PV, mais sont généralement limités. Ces deux critères dépendent effectivement des matériaux utilisés et de l'architecture adoptée, c'est-à-dire de la technologie PV employée.

Classiquement, quatre grandes technologies PV peuvent être distinguées correspondant à différentes catégories de matériaux [14], dont les applications dépendent du secteur visé. Il existe ainsi le silicium (technologie la plus répandue sur le marché mondial [15]), les couches minces (également sur le marché mais en proportion moindre [15], regroupant le CIGS¹, le CdTe² et le silicium amorphe), les matériaux III-V (dédiés essentiellement au spatial), et les matériaux émergents (principalement en développement, correspondant à l'organique, aux colorants, aux quantum dots, aux

¹ Cuivre indium gallium sélénium ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$)

² Tellure de cadmium

CZTSSe³ et dernièrement aux pérovskites). Le terme architecture mentionné plus tôt fait référence ici aux cas d'une cellule à simple jonction ou à multi-jonction et en présence ou non d'un système à concentration solaire (*i.e.* miroirs, lentilles etc.).

Ces différentes technologies ont leurs avantages et leurs inconvénients de telle sorte que certaines se prêtent plus facilement à une distribution à large échelle ou sont plus compétitives ; typiquement, la technologie silicium (performante, stable et mature même si relativement onéreuse) s'impose ainsi sur le marché actuel [15]. Toutefois, au sein de la catégorie des matériaux émergents, les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante dans le domaine du PV, où l'efficacité des cellules solaires qui en découlent s'est vue progresser à une allure inédite [14], ceci en raison de leurs propriétés optoélectroniques particulièrement attractives et de leur simplicité de mise en œuvre (voir **p. 21**). Ces travaux de thèse ont donc porté sur cette famille de matériaux et s'appliquent au cadre du PV.

B. Objectifs de l'étude

L'objectif principal de cette thèse est de développer des cellules solaires pérovskites en simple jonction à la fois innovantes et performantes, essentiellement dans la structure de type P-I-N (voir **p. 34**), et dans la perspective d'une application en cellule à double jonction, dite tandem (rendements plus élevés théoriquement accessibles).

Différentes études sont donc à entreprendre en s'intéressant notamment à l'aspect matériaux des couches constitutives de la cellule PV, *i.e.* la couche de transport de trous (HTL) et d'électrons (ETL) ainsi que la couche pérovskite. Il s'agit ainsi d'évaluer le potentiel de plusieurs matériaux prometteurs, d'établir un empilement de référence maîtrisé, de préférence novateur, et d'optimiser leurs paramètres de dépôts pour atteindre de plus grandes efficacités et stabilités en cellule. Il s'agit aussi, dans la mesure du possible et du temps imparti, de fournir une compréhension des tendances observées et une corrélation entre elles.

La modification du contact métallique est enfin la dernière étape visée dans le but de s'orienter vers une application tandem (monolithique avec une sous-cellule silicium), *via* l'évolution de la configuration des dispositifs pérovskites, initialement opaque, vers une configuration semi-transparente (ST).

³ Cuivre zinc étain sélénium soufre (Cu₂ZnSn(Se,S)₄)

C. Organisation du travail et structure du mémoire

Afin d'atteindre les objectifs décrits précédemment, l'approche adoptée a été structurée selon deux thématiques qui ont également été décomposées en deux temps *via* l'usage de deux matériaux pérovskites différents (voir **Figure 2**).

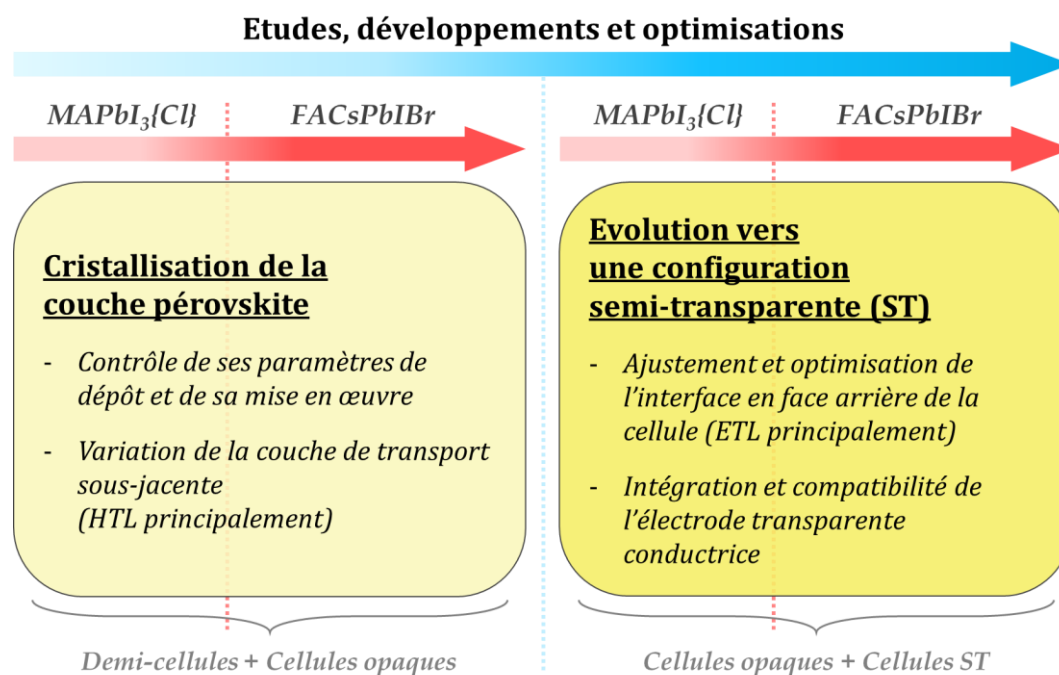


Figure 2 : Schéma de l'approche adoptée durant cette thèse réalisée en deux temps et en considérant deux matériaux pérovskites distincts.

Dans un premier temps, il s'agit d'étudier et de maîtriser la cristallisation et donc le procédé de dépôt de la couche pérovskite sur la couche [de transport] sous-jacente en considérant d'abord des dispositifs pérovskites opaques. Dans un second temps, il est nécessaire d'adapter et d'optimiser l'interface arrière du dispositif PV [opaque] afin d'intégrer une électrode transparente conductrice (ETC) pour obtenir des dispositifs PV semi-transparentes. Cette même démarche a été suivie pour les deux matériaux pérovskites considérés. Le premier matériau $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\{\text{Cl}\})$ ou $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ sert d'étude préliminaire afin d'identifier les verrous techniques et scientifiques principaux de cette thèse, permettant ainsi de mettre en place et d'ajuster la démarche décrite précédemment. Et le second matériau pérovskite $((\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3)$ ou FACsPbIBr permet d'atteindre des efficacités plus élevées car intrinsèquement plus performant et stable par rapport au premier, donc davantage prometteur. Ces travaux de thèse ont été en particulier approfondis avec la pérovskite FACsPbIBr .

La structure de ce manuscrit se décompose alors de la manière suivante.

- Un premier chapitre dédié à l'état de l'art concernant les matériaux pérovskites dans le domaine du photovoltaïque et les cellules solaires qui en découlent.

- Un deuxième chapitre regroupant les divers matériaux, méthodes de synthèse (solutions et dispositifs) et outils de caractérisations employés lors de ces travaux de thèse, plus un rappel du principe du phénomène photo-électrique.
- Un troisième chapitre consacré à l'étude de la cristallisation de la couche pérovskite et du développement de son procédé de fabrication, notamment dans la structure de type P-I-N et ce, en fonction de la nature de la couche de transport sous-jacente ainsi que de la pérovskite considérée. Ce chapitre est donc scindé en deux, avec une première partie dédiée à la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (dispositifs PV dans la structure de type P-I-N et N-I-P) et une seconde dédiée à la pérovskite FACsPbIBr (dispositifs PV dans la structure de type P-I-N, exclusivement).
- Un quatrième et dernier chapitre portant sur l'adaptation des cellules pérovskites opaques en cellules pérovskites ST *via* la modification (et l'optimisation) de l'interface de type N (*i.e.* ETL) d'abord, et l'intégration de l'ETC ensuite. La compatibilité de cette intégration vis-à-vis des dispositifs PV est étudiée dans ce chapitre ainsi que l'influence du sens de l'illumination dans le cas des dispositifs pérovskites ST qui en résultent. Ce chapitre est également scindé en deux, avec pareillement une première partie dédiée à la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et une seconde dédiée à la pérovskite FACsPbIBr .
- Et enfin une conclusion générale suivie de ses perspectives à court et moyen terme.

CHAPITRE I.

Etat de l'art

Dans ce chapitre, une synthèse des principales connaissances sur le sujet des matériaux pérovskites appliqués au domaine du PV ainsi que sur les cellules pérovskites est proposée. Nous aborderons la définition de la famille de matériaux dite pérovskite, leur méthode de fabrication ainsi que leurs propriétés optoélectroniques. Concernant les dispositifs PV pérovskites, nous présenterons également les différentes architectures qui peuvent être élaborées ainsi que les matériaux principaux les plus couramment utilisés et les plus prometteurs pour l'élaboration de ces dispositifs. Enfin, nous terminerons par un descriptif des cellules pérovskites dans le cadre des applications tandems et l'intérêt de ces derniers.

A. Matériaux pérovskites

A.1. Structure cristalline

A l'origine, le terme pérovskite désigne le titanate de calcium, CaTiO_3 , premièrement découvert par Gustav Rose en 1839, qu'il dédiera ensuite au minéralogiste Lev Alexeïevitch Perovski [16], d'où le nom actuel. Par la suite, la structure cristalline de ce minéral s'est révélée être commune à de nombreux autres matériaux. Le terme pérovskite a donc évolué et fait dorénavant référence à une famille de matériaux cristallisant dans la structure cristalline de la forme ABX_3 (voir la **Figure 3**), où A est un cation monovalent, B un cation bivalent et X un anion monovalent.

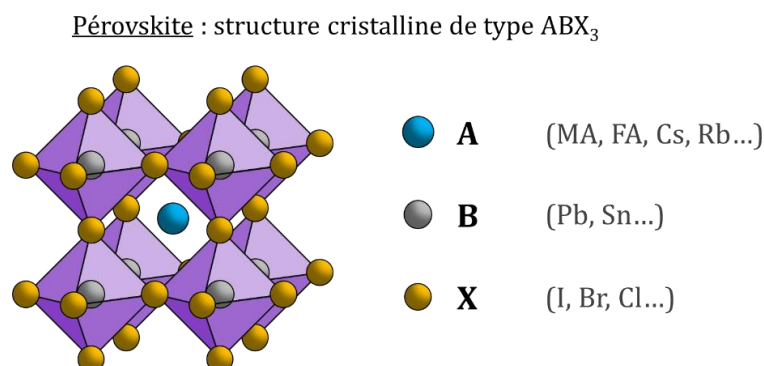


Figure 3 : Schéma de la structure cristalline des matériaux pérovskites.

Le réseau cristallin de plus haute symétrie pour la pérovskite est le réseau cubique. Cependant, ce dernier peut être plus ou moins distordu suivant la nature

chimique des ions qui composent la pérovskite. En effet, la taille des ions (mais aussi la répartition de leur charge) joue un rôle dans cette distorsion, et donc la stabilité, de la structure cristalline. Sur la base de leurs rayons atomiques (r_A , r_B , et r_X), le facteur de tolérance de Goldschmidt t permet d'anticiper cette stabilité avec l'équation (1) :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

Typiquement, des facteurs de tolérance compris entre 0,8 et 1 correspondent à une structure cristalline cubique dont la distorsion s'accroît en se rapprochant de 0,8. En-dessous de cette valeur, la structure cristalline devient généralement orthorhombique, et au-dessus de 1, celle-ci devient hexagonale ou quadratique [17]. Ainsi, en raison de la souplesse de cette structure cristalline, évaluée par ce facteur de tolérance, de nombreux éléments chimiques peuvent participer à la formation d'une pérovskite [18]. Il existe donc d'innombrables matériaux pérovskites, qui peuvent être oxydés ($X = \text{oxygène}$) ou halogénés ($X = \text{halogène}$) et entièrement inorganiques (*e.g.* CaFeO_3 , CsSnI_3 etc.) ou à la fois inorganiques et organiques, dites hybrides (*e.g.* MAPbI_3 , FAPbBr_3 etc., MA pour CH_3NH_3 et FA pour $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$). Les pérovskites peuvent donc être pures (comme celles qui précèdent), mais peuvent également être mixtes (solutions solides), où plusieurs éléments et espèces chimiques interviennent (*e.g.* $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{PbI}_3$, voire $\text{FA}_{1-y-z}\text{MA}_z\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-w-x}\text{Br}_x\text{Cl}_w)_3$ etc.).

Certains éléments chimiques, en particulier les halogénures (en X), et le Pb^{2+} (en B) couplés avec de petites molécules organiques (en A) telles que le méthylammonium (MA^+) et/ou le formamidinium (FA^+), permettent d'obtenir des semi-conducteurs aux propriétés inédites (voir **p. 27**), fortes intéressantes dans le cadre du PV. C'est le cas typiquement des pérovskites MAPbI_3 (structure quadratique avec $a = 8,87 \text{ \AA}$ et $c = 12,66 \text{ \AA}$) et $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (structure cubique avec $a = 6,30 \text{ \AA}$) [19].

Quelques études annonciatrices à ce sujet ont vu le jour en 2002 [20] ainsi qu'en 2004 [21], et avec une première application dans le PV présentée en 2006 [22] par A. Kojima *et al.* La même équipe de recherche a d'ailleurs publié la première cellule solaire pérovskite en 2009 [23], marquant l'entrée des matériaux pérovskites dans le domaine du PV et ce, par l'intermédiaire de la technologie des cellules solaires à colorant (où la pérovskite avait le rôle du colorant photosensible). Puisqu'il a été observé que l'électrolyte de ces cellules dégrade les matériaux pérovskites [24], les cellules à base de pérovskite ont rapidement évolué de sorte que ce matériau devienne la couche active en tant que telle [25]. Depuis, un engouement très fort autour de cette nouvelle technologie a émergé dans la communauté scientifique. Ceci a conduit à un développement phénoménal pour cette technologie PV de telle sorte qu'en l'espace d'un peu plus d'une décennie ses records d'efficacité [en laboratoire] sont passés d'environ 4 % à plus de 25 % [14], soit presque équivalent à la technologie silicium.

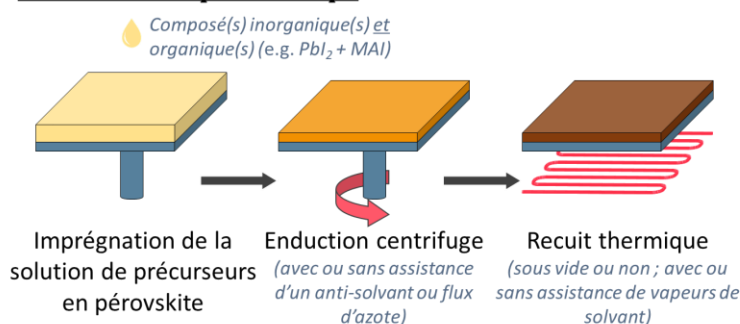
A.2. Procédés de dépôt

L'un des avantages des matériaux pérovskites appliqués au PV est leur simplicité de fabrication. D'une part, de faibles températures sont requises avec tout au plus 150-200 °C de recuit thermique, et d'autre part, leur élaboration peut s'effectuer de diverses manières que ce soit par voie humide ou sèche, et en étant bon marché notamment pour la première.

A.2.1. Synthèse par voie humide

Dans le cas de la synthèse par voie humide, le procédé de dépôt actuellement le plus employé pour élaborer des couches minces en pérovskite est l'enduction centrifuge, ou « spin coating » en anglais. Comme illustré en **Figure 4**, il existe deux méthodes principales qui font usage de ce procédé.

Méthode de dépôt à 1 étape



Méthode de dépôt à 2 étapes

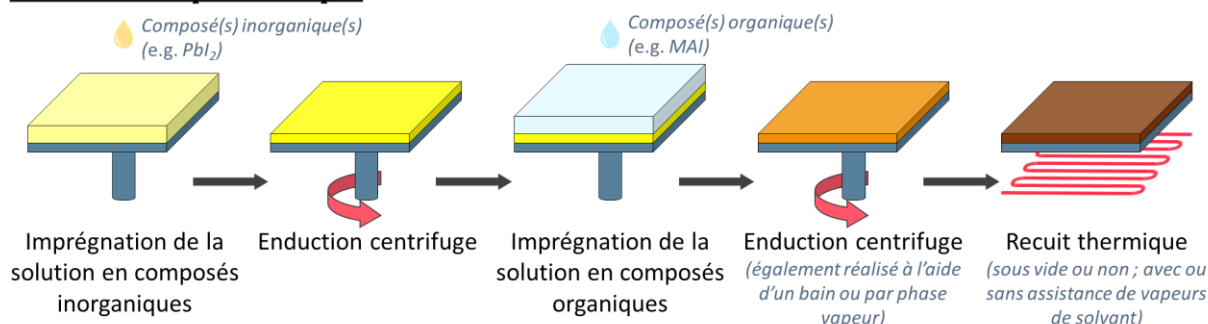


Figure 4 : Schéma général du procédé d'élaboration de la couche pérovskite par enduction centrifuge suivant la méthode de dépôt à 1 étape (en haut) et à 2 étapes (en bas).

La méthode à 1 étape fait intervenir directement la solution de précurseurs en pérovskite, c'est-à-dire que l'ensemble des composés chimiques nécessaires à la composition finale de la couche pérovskite est mélangé en une seule et même solution avant de l'étaler sur le substrat. Ce dernier est alors mis en rotation afin d'obtenir une couche mince de la pérovskite (étape d'enduction centrifuge à proprement parler). Lors de cette étape, plusieurs variantes dans le protocole permettent d'obtenir une meilleure qualité de la couche en question *via* l'assistance ou non [26] : d'un anti-solvant par déversement [27] ou par immersion [28], [29], ou d'un flux d'azote [30]. Ceci permet

d'accélérer efficacement l'évaporation des solvants et donc d'accroître grandement la nucléation de la pérovskite [31]. Ensuite, l'étape du recuit thermique, généralement de l'ordre de 100 °C, est réalisé immédiatement après la fin de l'étape d'enduction centrifuge dans le but de favoriser la croissance et la cristallisation de la couche pérovskite. Ce recuit est typiquement effectué en atmosphère inerte, *i.e.* boîte à gants (BAG), mais est parfois réalisé sous vide [32], [33]. Il peut également être effectué *via* l'assistance de vapeurs de solvant [34], [35], couplée ou non à une source de chaleur [28], [36], voire être réalisé plus simplement à température ambiante [37], [38] si la nature de la pérovskite [39] ou son procédé de fabrication le permet [38].

La méthode à 2 étapes fait quant à elle intervenir deux solutions de précurseurs qui sont utilisées successivement, comme schématisé en **Figure 4**. Typiquement, la première solution contient les composés inorganiques, qui seront présents dans la pérovskite finale, et est d'abord employée pour former une couche mince intermédiaire. Sur cette dernière est ensuite appliquée la seconde solution de précurseurs, qui contient cette fois les composés organiques, afin de former la pérovskite. Pareillement, lors de cette étape, plusieurs variantes dans le protocole existent : il s'agit essentiellement de l'enduction centrifuge [40], mais l'imprégnation de la phase organique peut aussi être réalisée à l'aide d'un bain de cette seconde solution de précurseurs [41] ou sous forme de vapeur [42]. Enfin, la conversion en la pérovskite finale s'opère lors de la dernière étape du procédé, correspondant à un recuit thermique analogue à ce qui a été décrit précédemment.

La méthode à 2 étapes est plus couramment adoptée car elle conduit généralement à de meilleures morphologies de la couche pérovskite et requiert des solutions de précurseurs en pérovskite moins sophistiquées que dans le cas de la méthode à 1 étape [43]. De plus, les dépôts des couches intermédiaires à la couche pérovskite ne sont pas handicapés par de faibles mouillabilités (de ces solutions sur la couche sous-jacente) voire seraient recherchées [44], [45], contrairement à la méthode à 1 étape [46], [47]. Cependant, l'avantage de cette dernière est qu'il est moins coûteux de la mettre en œuvre puisque moins d'étape sont à accomplir, ce qui est plus favorable pour un développement à plus grande échelle.

Ce dernier point est particulièrement valable dans le cas de procédés davantage industrialisables que l'enduction centrifuge tels que les différents procédés d'élaboration dérivés des techniques de dépôt par impression, *i.e.* feuille à feuille ou rouleau à rouleau (voir **Figure 5**). Ces procédés sont donc compatibles pour réaliser de grandes surfaces, offrent également la possibilité de fabriquer des cellules potentiellement flexibles [48] et permettent d'ailleurs de s'affranchir de la topographie de surface [49], contrairement à l'enduction centrifuge. Toutefois, ces techniques de dépôt sont plus complexes à maîtriser puisqu'elles font intervenir des paramètres de procédé supplémentaires (*e.g.* débit de la solution de précurseurs en pérovskite, hauteur et inclinaison de la lame ou de la buse par rapport au substrat etc.). Ainsi, les

performances atteintes en dispositifs PV sont généralement inférieures à celles accessibles avec l'enduction centrifuge [50]. Néanmoins, les développements à ce sujet s'accroissent dernièrement et se veulent prometteurs [50] que ce soit avec l'enduction à lame (« blade coating » en anglais) [51], l'enduction à filière à fente (« slot-die coating » en anglais) [52], l'enduction par pulvérisation (« spray coating » en anglais) [53], l'impression jet d'encre (inkjet printing en anglais) [54] ou encore avec la sérigraphie (screen printing en anglais) [55].

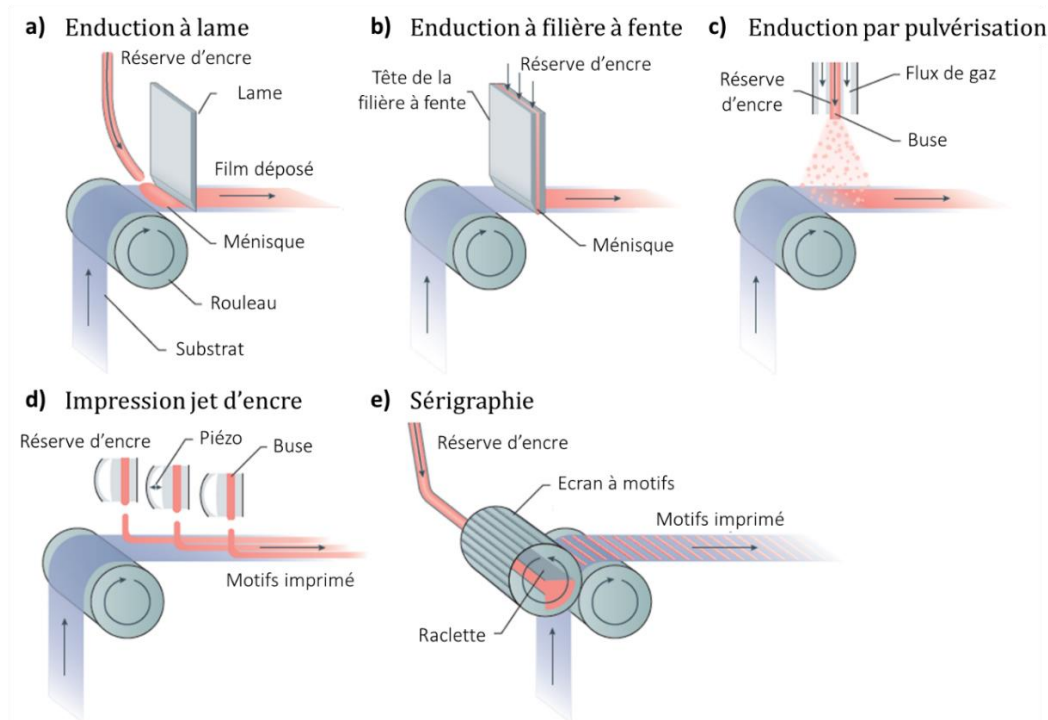


Figure 5 : Schéma des différentes méthodes de procédé de dépôts du rouleau à rouleau potentiellement déployable à grande échelle pour l'élaboration des matériaux pérovskites avec (a) l'enduction à lame, (b) l'enduction à filière à fente, (c) l'enduction par pulvérisation, (d) l'impression jet d'encre et (e) la sérigraphie [56].

Les dépôts par voie liquide sont classiquement effectués sous atmosphère inerte, mais certaines études s'orientent sur des conditions moins strictes en réalisant des dépôts sous une certaine humidité relative [57]. En outre, il existe quelques procédés remarquables qui font également usage de solutions liquides mais mettent en œuvre la couche pérovskite selon une manière différente et intéressante à explorer car réalisable sur de grande surface. C'est le cas d'une méthode par pression mécanique développée par H. Chen *et al.* [58], ou encore de la croissance de couches pérovskites monocristallines en couche mince [59] (qui requiert cependant des temps de cristallisation longs).

A.2.2. Ingénierie des solutions

Parmi les différents procédés d'élaboration décrits précédemment, tous font intervenir des solutions de précurseurs en pérovskite plus ou moins complexes et plus

ou moins optimisées pour obtenir des couches pérovskites de qualité. Classiquement, les réactifs et solvants les plus couramment employés sont le PbI_2 et la MAI [60], [61] dans du N,N -diméthylformamide (DMF) généralement mélangé (le cas échéant [62]) avec du diméthylsulfoxyde (DMSO), typiquement à 4:1 en volume [63], [64].

En ce qui concerne les réactifs, un large panel de précurseurs peut être utilisé afin d'apporter le plomb, les halogènes et la ou les molécules organiques : PbX_2 , $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (acétate de plomb), MAX, FAX, CsX, où X correspond à l'halogène (I, Br et parfois Cl) [39], [65], [66]. Le chlorure agit comme modérateur dans la cinétique de cristallisation de la pérovskite (avec la MAI notamment) [26] mais permet aussi d'améliorer les propriétés optoélectroniques de la couche pérovskite [67]–[69], sa morphologie [70] et semble également avoir un rôle de passivation (diminution de la densité de pièges électroniques recombinants) [71]. D'où les nombreuses études menées sur et avec la pérovskite MAPbI_3 élaborée à partir de chlorure [72]–[75]. L'iodure et le bromure, la combinaison des deux ainsi que l'ajout d'ions césium modulent, quant à eux, les propriétés intrinsèques de la pérovskite et sa stabilité (plus de précisions en **p. 29**). Typiquement, pour la méthode de dépôt à 1 étape (voir **p. 21**) deux approches peuvent être adoptées pour synthétiser la solution de précurseurs en pérovskite finale. Soit l'ensemble des réactifs chimiques est directement mélangé en une seule et unique solution [76], [77], soit elle est synthétisée par étape avec des solutions intermédiaires, notamment dans le cas de pérovskites mixtes [78], [79].

D'ailleurs, des additifs peuvent être rajoutés à la formulation [80] pour optimiser les caractéristiques de la couche pérovskite finale, contrôler sa croissance et donc accroître l'efficacité et la stabilité du dispositif PV complet. C'est le cas par exemple avec des surfactants [81] ou avec des dopants et stabilisants tels que le potassium [82], la guanidinium halogénée [83], le chlorure [71], [84] et bien d'autres (bases de Lewis, liquides ioniques etc.) [85].

De plus, il est également possible de contrôler la structure cristalline de la pérovskite de sorte que son réseau 3D soit sous forme de n feuillets 2D (1, 2, 3 etc.), où n tendant vers l'infini correspond à une pérovskite 3D [86]. Ces feuillets se forment et sont espacés à l'aide d'une molécule organique de nature un peu différente et plus grande que celles ordinairement utilisées (*i.e.* MA et FA) [87]. Le nombre de feuillet (n) peut d'ailleurs être ajusté en contrôlant le ratio des petites et grandes molécules introduites dans la solution de précurseurs en pérovskite, pouvant ainsi modifier les propriétés optoélectroniques de la couche active finale [86]. Le point fort de ces pérovskites 2D réside dans leur capacité à améliorer la stabilité des dispositifs PV par rapport aux pérovskites 3D qui, en revanche, conduisent à de meilleures performances [88]. Des études récentes s'orientent donc vers la combinaison des deux en élaborant des pérovskites 2D-3D (notamment aux interfaces) afin d'être à la fois stable et performant [87], [89], [90].

Enfin, moins abondant dans le domaine du PV que dans celui des diodes électroluminescentes [91], des développements sur des pérovskites sous forme de boîtes quantiques sont également présents dans la littérature, en particulier dans le cas de pérovskites inorganiques (*e.g.* CsPbI₃) [92]. Ces boîtes quantiques sont parfois utilisées pour améliorer une interface avec la couche pérovskite 3D [93].

En ce qui concerne les solvants employés dans la formulation de la solution de précurseurs en pérovskite, le DMF et le DMSO sont les plus abondants de par leur excellente capacité à dissoudre les précurseurs chimiques (solvants polaires aprotiques) [94]. Puisque le DMF est rapidement éliminé lors de l'élaboration de la couche pérovskite, la morphologie de cette dernière est souvent de faible qualité [95], d'où l'utilisation du DMSO. Celui-ci permet en effet de maîtriser la nucléation et de retarder la cristallisation de la couche pérovskite afin de promouvoir une meilleure croissance, homogénéité et morphologie de la couche en question, *via* un intermédiaire complexe de type PbI₂(DMSO) [95], [96]. La N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) peut également avoir ce rôle et, en comparaison avec le DMSO, peut faciliter la mise en œuvre d'une couche pérovskite macroscopiquement uniforme, notamment lorsque la mouillabilité de la solution de précurseurs en pérovskite avec la couche sous-jacente s'avère médiocre (absence de couche pérovskite en conséquence) [47]. Néanmoins, ces solvants sont très toxiques, d'où l'utilisation de solutions alternatives qui le sont moins, en particulier la γ -butyrolactone (GBL) [97], [98]. Même si la GBL dissout plus difficilement les précurseurs chimiques présentés plus haut [99], elle peut également être mélangée avec du DMSO [98], voire être employée dans l'élaboration de pérovskite monocristalline en couche mince [59].

De la même manière que pour les additifs avec les précurseurs chimiques solides, il existe aussi des additifs liquides tels que la thiocarbamide, la 4-tert-butylpyridine (tBP) ou encore la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI) afin d'accroître la maîtrise de la cristallisation et la croissance de la couche pérovskite ainsi que ses performances en cellules PV [94].

En outre, l'élimination de ces solvants joue un rôle clé dans la nucléation et la croissance de la pérovskite. Les propriétés de ces derniers (température d'ébullition, volatilité, capacité à complexer avec les précurseurs etc.) dictent en effet la rapidité avec laquelle ils sont évaporés [94] et dirigent le processus de formation de la couche pérovskite [95]. Toutefois, une assistance lors du procédé de dépôt de la couche pérovskite s'avère bénéfique voire nécessaire quant à promouvoir la qualité de cette couche et ce, par l'intermédiaire d'un anti-solvant [27] (ou d'un flux d'azote [30]). En effet, l'anti-solvant permet d'éliminer efficacement les solvants durant le procédé dépôt (*e.g.* lors de la rotation d'un dépôt par enduction centrifuge). Ceci promeut la nucléation de la couche pérovskite et favorise son homogénéité, conduisant donc à des couches pérovskites homogènes et conformes [31]. De nombreux anti-solvants ont alors été investigués afin de déterminer ceux qui se révèlent être les plus efficaces, tels que le

chlorobenzène (CB), le toluène (TL), l'éther diéthylique (ED), l'acétate d'éthyle (AE) ou certains alcools (*e.g.* butan-1-ol et pentan-2-ol) [27], [62], [100], [101]. Des travaux ont d'ailleurs porté sur des mélanges binaires voire ternaires de solvants pour trouver une composition chimique plus performante [102].

Les paramètres relatifs à l'utilisation de l'anti-solvant ont également été étudiés dans la littérature, avec la température, le temps d'éjection de l'anti-solvant (TEA) et son volume utile. Pour le premier paramètre, il semblerait que de faibles températures (*i.e.* < 10 °C) soit préférables pour une meilleure uniformité de la couche pérovskite finale déposée et donc de meilleures efficacités en cellules PV (étude effectuée avec le DE et le CB) [103].

De plus, même si les études demeurent relativement peu nombreuses au sujet du TEA, ce dernier semble pouvoir agir sur les propriétés de la couche pérovskite finale. Des modifications sur l'absorbance et la cristallinité [104], ou encore la morphologie (taille de grains) [105] de la couche peuvent en effet être observées. Il semble même possible d'influencer sensiblement les niveaux d'énergie de la pérovskite [106]. D'après ces études, un optimum dans les performances des cellules solaires pérovskites apparaît généralement localisé pour des TEA courts (< 10 s) [104], [105]. Néanmoins, la formulation initiale de la solution de précurseurs en pérovskite semble aussi avoir une forte influence à ce sujet. La fenêtre optimale à employer pour déverser l'anti-solvant (*i.e.* le TEA) peut effectivement être agrandie voire déplacée en jouant sur cette formulation, d'où l'importance de l'ingénierie des solutions de précurseurs en pérovskite.

Enfin, concernant le dernier paramètre, il n'y a pas de volume utile particulier qui semble être privilégié ou de tendance particulière des performances PV qui se dessinerait en fonction de ce paramètre. Ce dernier peut en effet grandement varier d'une étude à l'autre, à savoir entre 100 μ l à 500 μ l [64], [83], [107], où des substrats de surfaces différentes semblent soutenir davantage une telle amplitude.

A.2.3. Synthèse par voie sèche

Enfin, il est également possible de s'affranchir de l'utilisation de ces solutions et solvants pour fabriquer des couches pérovskites minces. L'approche la plus courante est en grande partie réalisée par co-évaporation thermique, c'est-à-dire en évaporant la phase inorganique et organique simultanément à l'aide de plusieurs sources [108], [109]. Ce procédé peut en outre avoir l'avantage d'être effectué sur de large surface ainsi que sur des topographies de surface planes ou texturées. Néanmoins, le caractère volatile des composés organiques (*e.g.* MAI) oblige une extrême rigueur dans la réalisation de la couche pérovskite, ce qui peut s'avérer délicat et éventuellement chronophage. C'est donc un procédé difficile et complexe à maîtriser en particulier si de nombreuses sources sont employées afin de réaliser des pérovskites mixtes. Une

alternative existe et consiste en une méthode hybride, c'est-à-dire en déposant dans un premier temps la phase inorganique par évaporation thermique et dans un second temps de la convertir *via* l'imprégnation de la phase organique par voie humide, permettant ainsi de simplifier l'étape d'évaporation [110].

Il existe en revanche d'autres techniques de dépôt pour élaborer des couches pérovskites minces telles que la pulvérisation [111] et des dérivées de CVD (dépôt chimique par phase vapeur) [112], [113]. Toutefois, elles sont moins répandues, également complexes et demeurent encore inférieures en efficacité.

A.3. Propriétés optoélectroniques

L'attractivité particulière autour des matériaux pérovskites dans le domaine du PV réside notamment dans leurs excellentes propriétés optoélectroniques, inattendues pour des matériaux fabriqués par voie humide et à basse température (présence d'impuretés, rémanence des solvants, morphologie parfois inhomogène etc.) [114]. En effet, il a été rapporté que les pérovskites possèdent intrinsèquement un haut niveau de tolérance aux défauts (impuretés, lacunes etc.) et donc aux pièges électroniques présents dans le matériau [115], [116]. Ces pièges semblent effectivement avoir des états énergétiques presque bénins car ils sont principalement situés en dehors de l'énergie de bande interdite de la pérovskite (états dits superficiels ou intra-bande) [117]–[119], comme illustré en **Figure 6b**, contrairement à d'autres matériaux tels que l'AsGa qui est aussi employé dans le PV (voir **Figure 6a**).

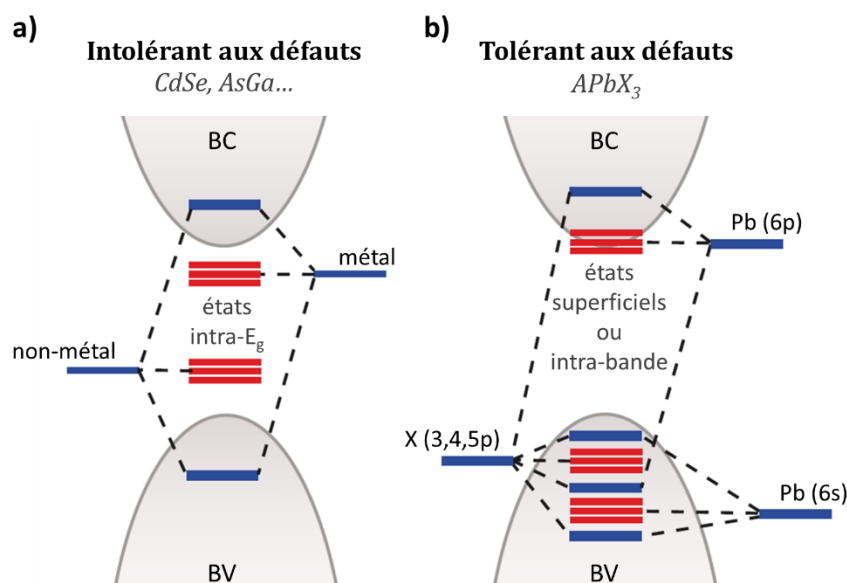


Figure 6 : Schématisation des pièges électroniques dont les états énergétiques se situent (a) au sein de la bande interdite dans le cas de matériaux intolérants aux défauts tels que le AsGa, ou (b) au sein de la bande de valence et en surface de la bande de conduction dans le cas des matériaux pérovskites (de type $APbX_3$) qui sont ainsi par nature tolérants aux défauts [118].

De plus, les pérovskites sont des matériaux dont la bande interdite est d'apparence directe [120] mais qui semblerait être indirecte [121], [122] (du moins à pression ambiante [123]). Ceci proviendrait de l'effet Rashba [124] qui résulte spontanément d'une brisure de symétrie dans son réseau cristallin et de la combinaison des orbitales atomiques du Pb^{2+} avec ceux des halogénures dans ce même réseau [125] (voir **Figure 6b**). Couplées avec ce dernier point, les faibles énergies des excitons au sein des matériaux pérovskites à température ambiante [126] conduisent à la formation de porteurs de charge libre dont les taux de recombinaisons sont faibles à la fois dans le massif [127] et en surface [128] de la couche pérovskite. Ainsi, puisque les recombinaisons sont relativement lentes, aussi bien de manière radiative (effet Rashba) que de manière non-radiative (tolérance aux défauts), les porteurs de charge possèdent des durées de vie et donc des longueurs de diffusion élevées supérieures à plusieurs centaines de nanomètres [119], [129], [130], pouvant même atteindre $173 \mu\text{m}$ au sein d'un cristal pérovskite monocristallin [131]. En outre, les pérovskites sont des matériaux qui ont la particularité d'assurer un transport électronique bipolaire [132] puisqu'ils présentent d'excellentes mobilités à la fois pour les trous et les électrons [127], [130], [133]. L'ensemble de ces propriétés fait de la pérovskite un type de matériaux prometteur pour des applications dans la microélectronique en tant que semi-conducteur [118] mais aussi et surtout dans le domaine du photovoltaïque.

En effet, en raison de cet effet Rashba, les matériaux pérovskites se comportent optiquement comme des matériaux à bande interdite directe [120], [121], autrement dit, ils possèdent de forts coefficients d'absorption au-dessus du seuil d'absorption et de faibles coefficients en-dessous [134]. Par conséquent, une épaisseur de 300-500 nm est suffisante pour absorber la majeure partie du spectre lumineux incident (sur la gamme d'absorption de la pérovskite) [96]. Une épaisseur plus élevée d'environ $1 \mu\text{m}$ pourrait même être employée pour absorber la quasi-totalité de la lumière incidente puisque les longueurs de diffusion sont suffisamment grandes pour le permettre. Ce sont donc des couches minces qui peuvent être employées, apportant deux avantages attractifs pour des applications à plus large échelle : économie en matière et module PV plus léger.

Par ailleurs, en variant les éléments et espèces chimiques constitutives de la pérovskite (*e.g.* I, Br, Cl, Pb^{2+} , Sn^{2+} , MA^+ , FA^+ , Cs^+ etc. ; voir **p. 23**) il est possible de personnaliser le seuil d'absorption de cette dernière parmi une large gamme d'énergie de bande interdite, E_g , allant d'un peu moins de 1,2 eV à plus de 3,1 eV [20], [135]–[138]. Cette capacité à moduler l'énergie de bande interdite de ces matériaux pérovskites (voir un exemple en **Figure 7**), combinée à ses fortes propriétés d'absorption et de transport des charges, en font donc une catégorie de matériaux de prédilection pour le photovoltaïque. D'où les intenses et récentes recherches à ce sujet aussi bien pour les cellules à simple jonction [40], [139] qu'à double jonction, dites cellules tandems [140], [141]. Ceci est particulièrement intéressant pour cette dernière application puisqu'il est

possible d'ajuster l' E_g de la pérovskite sur une valeur optimale par rapport à la sous-cellule inférieure et l'architecture employée [78], [142] (voir p. 47).

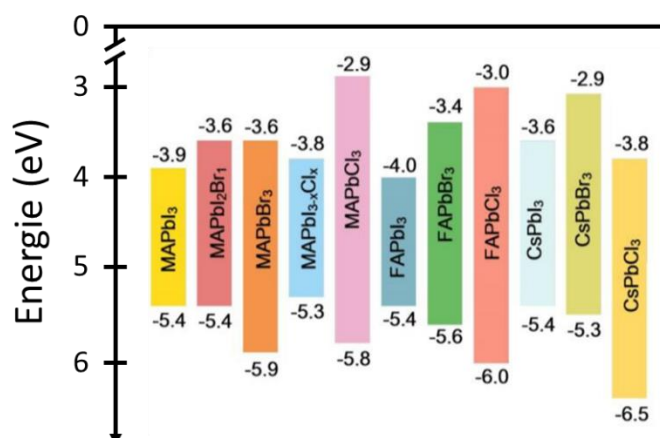


Figure 7 : Diagramme de bande de diverses pérovskites halogénées pouvant être rencontrées dans le cadre du PV pérovskite [143].

A.4. Stabilité et phénomène d'hystérèse

En revanche, les matériaux pérovskites possèdent des inconvénients non négligeables freinant leur développement, notamment pour une application à plus large échelle. En effet, puisque ces derniers sont relativement faciles à fabriquer, ils sont également faciles à dégrader, d'où la problématique de leur stabilité [144], [145]. La pérovskite est en effet particulièrement sensible à l'humidité, où l'eau pénètre en effet principalement dans les joints de grains pour réagir avec la phase organique ainsi qu'avec les halogénures (iodures) de la pérovskite, engendrant à terme généralement du PbI₂ comme produit de dégradation [144], [146]. Des instabilités et dégradations liées à la lumière [144], à l'oxygène [147] et à la température [148]–[150] sont par ailleurs rapportées. Ainsi, même s'il existe des études élaborant la couche pérovskite à l'air [57], [151], une élaboration sous atmosphère inerte est généralement préférée. De plus, la lumière peut aussi s'avérer délétère vis-à-vis des matériaux pérovskites [152] et dépend de la longueur d'onde [153] ainsi que de la composition chimique de la pérovskite considérée (ségrégation liée au mélange d'halogènes, notamment) [154]. Un phénomène de bain de lumière, ou « light soaking » en anglais, peut toutefois se révéler bénéfique pour la cellule PV [155]. En outre, la pérovskite est susceptible de réagir avec les métaux des électrodes métalliques [156], en particulier avec l'argent qui diffuse [157] et le composé isolant AgI peut alors se former comme produit de dégradation [158]. Étonnamment, l'or semble également diffuser jusqu'à la pérovskite [159] et pouvoir réagir avec elle [160]. Le cuivre semble en revanche être relativement bien toléré [161]. Enfin, certaines pérovskites sont métastables dans des conditions ambiantes et se dégradent pour former des phases non-pérovskites qui ne sont donc pas photo-actives.

C'est le cas des pérovskites CsPbI_3 [92] et FAPbI_3 [162] qui présentent deux phases majeures. Typiquement, la phase α - FAPbI_3 (phase alpha ou « black phase » en anglais) est photosensible et stable pour une température supérieure à $\sim 130^\circ\text{C}$ ($> \sim 320^\circ\text{C}$ dans le cas de la phase α - CsPbI_3 [92]) tandis que la phase δ - FAPbI_3 (phase delta ou « yellow phase » en anglais) n'est pas photosensible mais stable à température ambiante [162]. Certains ratios d'halogènes ne sont d'ailleurs pas propices pour former une pérovskite cristalline fonctionnelle ou stable en dispositif PV [136], [137].

Toutefois, des additifs au sein de la formulation de précurseurs en pérovskite permettent de gagner en stabilité [17] et en tolérance vis-à-vis des contraintes externes (eau, température etc.) une fois la pérovskite finale cristallisée. Le Cs accorde notamment la capacité à la pérovskite (*e.g.* $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{PbI}_3$) d'être stable à température ambiante sous la forme de la phase alpha [39], [163] et étend même la plage de stabilité de la pérovskite pour différents ratios I/Br [164]. Le chlorure semble également jouer un tel rôle [71] tout en amplifiant les propriétés de la pérovskites (*i.e.* densité de défauts plus faible, longueurs de diffusion plus grandes, grains plus gros etc.) [67], [70], [71], [165]. D'autres éléments chimiques peuvent également agir de la sorte comme le potassium [82], [166] ou encore le rubidium [37], [79]. L'émergence des pérovskites 2D offre en outre la possibilité de pouvoir stabiliser et protéger la pérovskite 3D absorbante [87], [90].

Par ailleurs, les excellentes propriétés optoélectroniques des matériaux pérovskites proviennent essentiellement de l'usage de plomb. Cependant, celui-ci est toxique pour l'environnement [167], d'où des investigations numériques et expérimentales sur des solutions alternatives afin de le remplacer [138], [168]–[170]. L'étain apparaît le plus répandu dans cette optique [138], [171] mais son oxydation jusqu'à un degré quatre (Sn^{4+}) est susceptible de déstabiliser la structure cristalline de la pérovskite et donc de limiter la stabilité des cellules PV s'appuyant sur de telles pérovskites (d'autant plus que le Sn^{2+} s'avère également toxique) [172]. D'autres options en cours de développement font alors intervenir d'autres éléments chimiques par exemple le bismuth, le germanium, l'argent etc. voire des mélanges entre eux comme par exemple le Ge-Sn, le Bi-Ag [172]. Cependant, les performances PV qui en résultent ne rivalisent pas avec les pérovskites à base de plomb. Par ailleurs, une étude suggère de relativiser la dangerosité du plomb présent au sein des cellules solaires pérovskites puisque la couche active qui en contient fait généralement moins d'un micromètre d'épaisseur, conduisant à des quantités absolues en Pb parfois inférieures à celles d'autres technologies et même comparables à ce qui peut être rencontré naturellement dans le sol [173]. Néanmoins, des pérovskites sans plomb seraient préférables pour la commercialisation.

Enfin, une dernière caractéristique prononcée et spécifique aux matériaux pérovskites est l'apparition d'une hystérèse lorsqu'ils sont appliqués en dispositifs

PV [174]. Ce phénomène d'hystérèse se caractérise par des comportements en courant-tension (J-V) qui fluctuent en fonction du sens de balayage de la tension imposée (sens descendant et sens montant). L'origine de ce phénomène est complexe car il relève de nombreux paramètres qui interagissent entre eux, tels que la migration ionique, la densité de défauts électroniques, l'accumulation de charges (électroniques et ioniques), les niveaux d'énergie, la polarisation électrique et lumineuse ou encore la ferroélectricité [175]–[177]. L'hystérèse demeure donc difficile à cerner. Néanmoins, il semblerait que les paramètres de premier ordre responsable de ce phénomène soient principalement liés à la migration ionique (notamment des iodures aux joints de grains [178]) couplée aux recombinaisons aux interfaces de la couche pérovskite [117], [179]–[181]. Ainsi, une importante hystérèse indique fortement la présence d'un mouvement ionique au sein de la couche pérovskite et d'un taux de recombinaison prononcé à ses interfaces. Par conséquent, il est plus avantageux de réduire au maximum l'hystérèse des cellules solaires pérovskites afin qu'elles soient plus efficaces. Les recombinaisons au sein des systèmes PV sont effectivement à éviter, et bien qu'elles soient faibles dans les matériaux pérovskites, des efforts sont encore à fournir pour les restreindre davantage [182].

Puisque la présence d'une hystérèse est généralement révélatrice que le dispositif PV peut encore être amélioré, des solutions ont alors été investiguées pour supprimer ou atténuer ce phénomène. Certaines études portent en conséquence sur la modification des couches interfaciales (*i.e.* ETL et/ou HTL) [77], [183], [184], sur l'optimisation de la solution de précurseurs en pérovskite [185], [186] ainsi que sur l'ajout d'une couche intermédiaire entre la couche d'interface et la couche pérovskite (*e.g.* fullerènes, pérovskite 2D, PMMA⁴ etc.) [76], [187], [188]. Les fullerènes semblent d'ailleurs particulièrement efficaces pour supprimer l'hystérèse [189], [190].

Outre l'amélioration des performances PV qui en résulte, l'ingénierie des solutions (voir **p. 23**) et l'ingénierie des interfaces (voir **p. 32**) permettent donc aussi de réduire ce phénomène d'hystérèse. D'ailleurs, des dispositifs pérovskites hauts en efficacité ont généralement des hystérèse faibles voire négligeables [191].

⁴ Poly(méthacrylate de méthyle)

B. Cellules solaires pérovskites

B.1. Généralités sur le photovoltaïque

Le phénomène photo-électrique sur lequel fonctionne les cellules solaires correspond à la conversion de la lumière, absorbée par la cellule PV, en un courant électrique et le principe est schématisé en **Figure 8**. Les photons sont en effet collectés par la couche active de la cellule PV (silicium, pérovskite, donneur-accepteur organique etc.), sous réserve que les photons possèdent une énergie suffisante, *i.e.* $E_{\text{photon}} = h\nu \geq E_{\text{g}}^{\text{couche active}}$. L'énergie de ces photons est alors convertie pour former des excitons, correspondant à des paires électrons-trous liées par une force coulombienne, qui se séparent ensuite (spontanément ou non) afin de former des porteurs de charge libres, c'est-à-dire l'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence (ou respectivement, HOMO, orbitale moléculaire occupée la plus haute, et LUMO, orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, dans le cas des matériaux organiques). Puis, ces porteurs de charge diffusent jusqu'à une interface spécifique (dépendant de la technologie PV considérée) où ils pourront être transférés, jusqu'à la borne anodique (électrons) et cathodique (trous) du dispositif PV *via* l'application d'une tension externe. Ils seront donc finalement collectés afin de créer un courant électrique qui peut alors être acheminé à un réseau électrique.

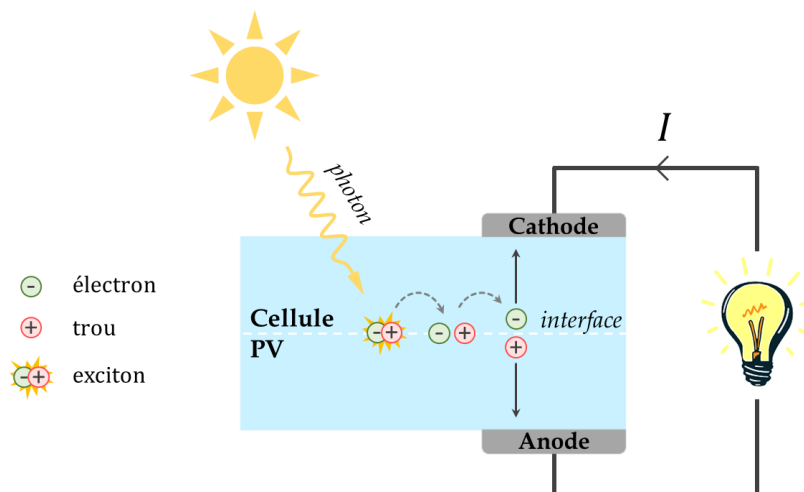


Figure 8 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Pour aller plus loin dans la compréhension de la génération et de la collection des paires électrons-trous, il faut distinguer les différentes technologies PV entre elles puisque les mécanismes qui s'y opèrent sont nuancés d'une technologie à l'autre [192]. Faisons un détail succinct de trois cas : les PV silicium, organique et pérovskite.

Typiquement, dans le cas du PV silicium, les photons sont absorbés au sein de deux couches silicium dont une est dopée P (porteur de charge majorité correspondant aux trous) et l'autre est dopée N (porteur de charge majorité correspondant aux électrons)

et qui sont en contact l'une de l'autre, formant ainsi une jonction P-N. Avec le silicium comme couche active, les excitons générés suite à l'absorption d'un photon se dissocient spontanément à température ambiante puisque l'énergie de liaison de l'exciton est plus faible que l'énergie apportée par la température ambiante [193]. Les porteurs de charge (ou polarons) étant donc libres et par nature chargés + (trous) ou - (électrons) sont alors sensibles au champ électrique interne qui s'est formé au sein de la zone de charge d'espace (ZCE, région déplétée de porteurs majoritaires) au voisinage de la jonction P-N [192]. C'est cette ZCE qui permet de séparer spatialement les porteurs de charge, et donc d'éviter qu'ils se recombinent entre eux. Les trous sont en effet dans la couche silicium dopée P et les électrons dans la couche silicium dopée N. Ils sont ensuite collectés à leur électrode respective par l'application d'un champ électrique externe, contribuant ainsi à la formation d'un courant électrique.

Brièvement, dans le cas du PV organique, l'exciton ne se dissocie pas spontanément [194] et requiert une hétérojonction (contact entre deux semi-conducteurs de nature différente ; l'opposé est dit homojonction), nommée interface donneur-accepteur. Si l'exciton atteint cette interface et si la différence des niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) entre le matériau donneur d'électrons et le matériau accepteur d'électrons permet la dissociation de cet exciton [195], alors les porteurs de charges deviennent libres. Le trou est récupéré par le matériau donneur et l'électron par le matériau accepteur. Les porteurs de charge libres peuvent alors être transférés aux couches de transport respectives (trous pour l'HTL et électrons pour l'ETL) à l'aide d'un champ électrique externe, avant d'être collectés aux bornes de la cellule PV.

Enfin, dans le cas du PV pérovskite, les excitons générés au sein de la couche active se dissocient quant à eux également de manière spontanée à température ambiante [126], comme pour le silicium. En revanche, pour les matériaux pérovskites, il n'est apparemment pas nécessaire de séparer les porteurs de charges comme le ferait une jonction P-N afin d'empêcher leur recombinaison dans la couche pérovskite (en raison de sa nature à transporter simultanément les deux types de charges). Néanmoins, des HTL et ETL sont généralement employées en contact avec la pérovskite (hétérojonctions) dans le but de transférer de manière sélective les électrons d'un côté de la cellule et les trous de l'autre, permettant ainsi de créer le courant électrique après collection aux bornes de la cellule PV.

B.2. Cellules pérovskites : structures de type N-I-P & P-I-N et architectures mésoporeuses & planaires

En ce qui concerne les cellules solaires pérovskites, il est possible de les regrouper en deux grandes catégories : les dispositifs de structure de type N-I-P et ceux de structure de type P-I-N, comme schématisé en **Figure 9**. La différence a pour origine l'ordre chronologique dans lequel les différentes couches du système PV sont déposées.

La structure de type N-I-P débute avec l'ETL (N), poursuit avec la couche pérovskite (I) et termine avec l'HTL (P) ; la structure de type P-I-N étant son homologue inversé. Dans les deux cas, les rôles de ces couches restent les mêmes : la couche pérovskite génère les porteurs de charges (électrons et trous) qui sont ensuite transférés vers les couches de transport correspondantes, *i.e.* les électrons vers l'ETL et les trous vers l'HTL, afin d'être collectés par les électrodes (respectivement, cathode et anode).

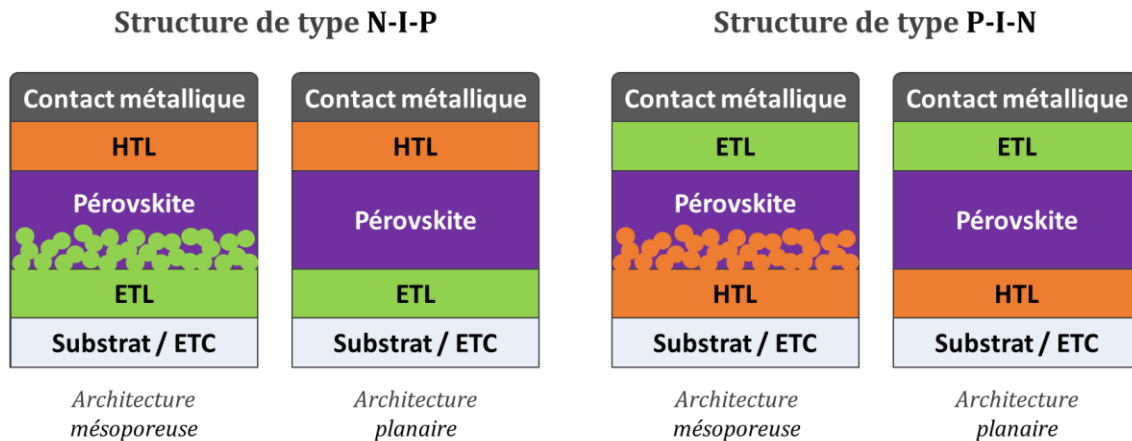


Figure 9 : Schéma des deux structures (de type N-I-P à gauche et de type P-I-N à droite) ainsi que des deux architectures (planaire ou mésoporeuse) réalisables pour l'élaboration des cellules pérovskites solaires.

De plus, parmi ces dispositifs PV, deux architectures différentes peuvent être adoptées : mésoporeuse ou planaire (voir **Figure 9**). La première s'appuie sur une base côté substrat (*i.e.* ETL en N-I-P et HTL en P-I-N) constituée de deux parties dont l'une est compacte et l'autre est non-compacte (mésoporeuse). La seconde s'appuie quant à elle uniquement sur une base compacte. L'architecture mésoporeuse a été héritée de la technologie PV des cellules solaires à colorants depuis lesquelles les cellules solaires pérovskites ont émergé [23]. De ce fait, ce sont dans un premier temps des cellules pérovskites mésoporeuses dans la structure de type N-I-P qui ont vu le jour en 2009. Puis, en 2013, la première cellule pérovskite dans la structure de type P-I-N a été rapportée, donnant naissance par la même occasion aux cellules pérovskites planaires [196]. Ceci a été réalisé avec le PEDOT:PSS⁵ comme HTL [196], matériau capable de supporter aisément les solvants employés dans les solutions de précurseurs en pérovskite. D'où l'élargissement de l'élaboration de dispositifs PV vers des cellules pérovskites planaires dans la structure de type N-I-P et des cellules pérovskites mésoporeuses dans la structure de type P-I-N (moins fréquent), comme illustrée en **Figure 9**.

Mêmes si les structures de type N-I-P et P-I-N sont les plus répandues, il existe dans la littérature des développements de cellules PV sans HTL (avec une électrode en pâte carbone) qui sont à la fois intéressantes et particulières dans leur méthode de

⁵ Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):polystyrène sulfonate de sodium

fabrication [197]. Parfois, il s'agit même de cellules PV sans ETL mais dont les efficacités demeurent plus limitées [198].

De manière générale, les cellules pérovskites dans la structure de type N-I-P sont plus performantes que celles en P-I-N [199]. Le développement plus précoce des premières et l'architecture mésoporeuse classiquement adoptée dans ce dernier cas soutiennent cette avance. Les deux structures conduisent toutefois à de hautes efficacités en dispositifs PV pouvant être supérieures à 20 %, que ce soit en architecture mésoporeuse [79], [200] ou planaire [201], [202]. Toutes sont donc potentiellement intéressantes pour des applications à plus grande échelle.

Néanmoins, l'architecture planaire apparaît davantage prometteuse en raison d'une plus grande simplicité de mise en œuvre car employant de plus basses températures dans le procédé de fabrication de l'intégralité de la cellule PV puisque l'absence de la couche mésoporeuse requiert à l'inverse des hautes températures de procédés (350-550 °C suivant le matériau) [25], [84], [203]. Ce dernier point est d'ailleurs plus favorable dans l'élaboration de dispositifs pérovskites flexibles car compatible avec les substrats flexibles en PET⁶ [48]. C'est en outre également le cas pour développer des cellules tandems (voir **p. 47**) dont la sous-cellule inférieure exige de faibles températures afin d'éviter d'être dégradée ; par exemple avec une cellule silicium hétérojonction (SHJ) ou une cellule pérovskite possédant une énergie de bande interdite plus faible. L'ensemble des avantages décrits ci-avant se retrouve principalement avec des cellules pérovskites dans la structure de type P-I-N [204]. De plus, ces derniers bénéficient de l'avantage d'une hystérèse (voir **p. 29**) en générale moins prononcée que dans la structure de type N-I-P [190]. La structure de type P-I-N semble d'ailleurs également offrir de meilleurs résultats expérimentaux que son homologue N-I-P dans le cas des applications en tandems [140](monolithiques [205]).

B.3. Ingénierie des interfaces

Les performances des dispositifs pérovskites sont fortement dépendantes de la nature des matériaux d'interface employés au sein du système PV, *i.e.* HTL et ETL. D'un matériau à l'autre, les efficacités peuvent en effet varier drastiquement [206], [207]. Ces variations proviennent majoritairement de leurs propriétés optiques, électriques et optoélectroniques intrinsèques mais aussi vis-à-vis du matériau pérovskite considéré.

Typiquement, un matériau d'interface performant se doit d'être le moins absorbant possible afin d'éviter toute absorption parasite qui limiterait le nombre de photons atteignant la couche active (*i.e.* la couche pérovskite), en particulier si le flux

⁶ Polytéréphtalate d'éthylène

lumineux incident traverse d'abord ce matériau d'interface. Ce point agit donc essentiellement sur l'amplitude du photo-courant généré (*i.e.* J_{sc}) par la cellule PV.

Ensuite, même si un tel matériau est généralement employé avec une épaisseur inférieure à 100 nm, des mobilités électroniques de préférence relativement élevées sont à privilégier afin de limiter les pertes résistives au sein de la couche (résistance série) et donc de faciliter le transport des porteurs de charge qui la traversent (trous ou électrons). Il faut néanmoins un certain équilibre dans le transport des trous et des électrons (respectivement, entre l'HTL et l'ETL) afin d'éviter qu'une des deux interfaces soit limitante [208]. Cette caractéristique agit principalement sur le facteur de forme (FF) de la cellule solaire finale (définition en **p. 70**).

De plus, les niveaux énergétiques du matériau d'interface sont d'importance capitale puisque qu'ils dictent si le matériau en question accomplira le rôle d'HTL ou d'ETL par rapport au matériau pérovskite. Ces niveaux sont décrits par la BV (HOMO) et la BC (LUMO) dans le cas d'un matériau de type oxyde (respectivement, matériau organique). Ces derniers sont généralement représentés sous forme d'un diagramme de bande, comme en **Figure 10**. Il faut alors privilégier un matériau dont les niveaux d'énergie sont alignés avec ceux de la pérovskite [209] de telle sorte que les charges puissent être facilement transférées de la couche pérovskite à la couche d'interface (transfert de charges) et ce, en bloquant le type de charge opposé (sélectivité des charges afin d'éviter les recombinaisons), octroyé le cas échéant par la profondeur de ses niveaux d'énergie. Il a été rapporté que l'écart entre, respectivement, les niveaux d'énergie BV / BV (ou BV / HOMO) et BC / BC (ou BC / LUMO) de la pérovskite avec la couche d'interface (HTL et ETL) doit être de préférence inférieur à 0,2 eV en absolu [207], [210]. L'alignement énergétique peut donc influencer la tension en circuit ouvert (V_{oc}) du dispositif pérovskite final.

Toutefois, la position de ces niveaux d'énergie n'est pas le seul paramètre à avoir cette influence puisque les défauts ou pièges électroniques, notamment aux interfaces avec la pérovskite, ont aussi un rôle prépondérant sur l'efficacité des cellules PV [211], [212]. Cette densité de défauts varie en fonction du matériau d'interface employé et peut donc être plus ou moins conséquent [213]. Ce dernier point amène ainsi un critère de compatibilité, et de stabilité, entre le matériau d'interface et la pérovskite que doit satisfaire des HTL et ETL idéales afin de minimiser la formation de ces pièges électroniques.

Enfin, il est également important de s'assurer que le procédé d'élaboration du matériau d'interface, de préférence bon marché, soit compatible avec les couches déjà présentes et en particulier avec la couche pérovskite. Si des solvants sont nécessaires, ils ne doivent en effet pas dissoudre ou dégrader la pérovskite, et pareillement si un recuit thermique est requis.

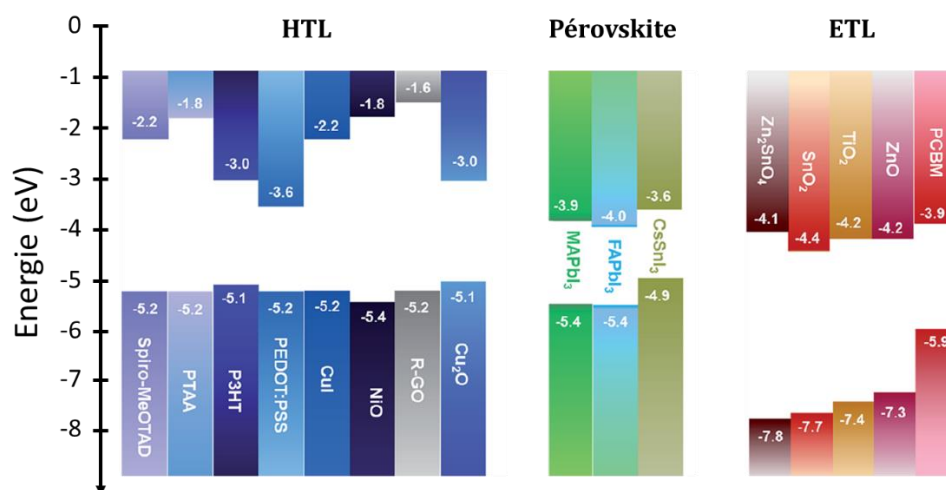


Figure 10 : Diagrammes de bande de plusieurs HTL et ETL classiquement employées dans le cadre du PV pérovskite en comparaison avec quelques matériaux pérovskites [214].

Parmi l'ensemble de ces matériaux d'interface, il existe plusieurs grandes catégories dans lesquels ils peuvent être regroupés. Bien que de nombreuses déclinaisons et nuances sont toutefois présentes au sein même d'une catégorie, il est possible de les distinguer de la manière suivante : les oxydes métalliques, les matériaux organiques (petites molécules, molécules SAM et polymères) et les matériaux à base de carbones (fullerènes essentiellement). De manière générale, les oxydes métalliques sont plus stables et robustes que ceux issus de l'organique, mais sont parfois restreints aux substrats rigides et les performances ne sont pas toujours meilleures. La diversité des matériaux existants tant en HTL [206], [215] qu'en ETL [207], [216] ne permettent toutefois pas de faire une description exhaustive. Nous nous sommes donc concentrés sur les principaux utilisés dans la littérature ainsi que sur les plus prometteurs.

B.3.1. Couches de transport de trous (HTL) et interface HTL / pérovskite

En ce qui concerne les HTL, le matériau le plus couramment utilisé dans le PV pérovskite est le Spiro-OMeTAD⁷, car il est simple à mettre en œuvre et efficace en cellules PV [39], [217]. Le Spiro-OMeTAD est particulièrement employé dans le cas de l'élaboration de cellules PV dans la structure de type N-I-P [218] et est presque inexistant dans l'autre [219]. Cependant, ce matériau est rapporté pour être instable dans la durée [220], ainsi que sous contrainte externe telle que la lumière [221], et peut également générer des instabilités en cellules [159] en raison de sa tendance à être poreux [217]. Le Spiro-OMeTAD nécessite par ailleurs l'utilisation de dopant(s) (avec, typiquement, du LiTFSI⁸ et tBP⁹ [222]) qui sont rapportés être source d'instabilité en dispositifs PV [223], [224]. Enfin, les coûts de fabrication et de purification de ce matériau limitent son utilisation à plus large échelle [225], d'autant plus qu'il semble

⁷ N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-octakis(4-méthoxyphényl)-9,9'-spirobi[9H-fluorène]-2,2',7,7'-tétramine

⁸ Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

⁹ 4-tert-butylpyridine

nécessaire d'employer des épaisseurs relativement épaisses (~200 nm) afin d'obtenir des cellules PV davantage performantes [226].

Des solutions ont donc été recherchées pour pallier ces différents inconvénients et des alternatives prometteuses et efficaces ont alors été rapportées avec des structures plus ou moins proches de celle du Spiro-OMeTAD, telles que le FDT¹⁰ [227], le X26¹¹ [228], le X55¹² [229] et le Z26¹³ [230].

D'autres matériaux existent et font appel, non pas à des petites molécules comme précédemment, mais à des polymères. C'est le cas du P3HT¹⁴ qui provient du PV organique [231] et qui peut s'avérer relativement efficace en dispositifs pérovskites [232], [233], où en particulier une efficacité s'approchant de 23 % a récemment été obtenue dans la structure de type N-I-P [234]. Des dérivées, sous forme de poly-électrolytes tels que le P3CT¹⁵, permettent également d'obtenir de bons résultats comme par exemple le P3CT-K, qui est régulièrement employé dans la structure de type P-I-N [235]–[237]. Toutefois, le P3HT est relativement absorbant sur une partie du visible [238], ce qui n'est pas idéal pour des cellules PV semi-transparentes.

Également issu du PV organique [231], le PEDOT:PSS est aussi couramment utilisé dans le PV pérovskite, notamment lors du début du développement des cellules pérovskites dans la structure de type P-I-N [34], [196], [239]. Il est en effet très apprécié pour sa grande conductivité (pour un matériau organique) [240] ainsi que pour sa simplicité de mise en œuvre, réalisable à bas coût [241], [242], et sa bonne mouillabilité (hydrophilie) avec la solution de précurseurs en pérovskite [44], favorisant la formation de couches pérovskites homogènes (en particulier pour la méthode de dépôt à 1 étape). Cependant, le PEDOT:PSS est par nature acide et hygroscopique, conduisant à une problématique de stabilité intrinsèque pour les dispositifs pérovskites [242]. De plus, bien qu'un rendement de l'ordre de 20 % ait été atteint avec ce matériau [243], le PEDOT:PSS conduit généralement à des efficacités limitées, notamment en ce qui concerne la V_{oc} [244], [245] (voir définition **p. 70**). Ceci résulte en partie de ses niveaux d'énergie qui ne sont pas correctement alignés avec ceux de la pérovskite [241] et surtout à cause de l'interface avec cette dernière qui est fortement recombinante (*i.e.* une densité de défauts plus importante avec ce matériau qu'avec d'autres) [213], [244]. Cette observation est d'ailleurs équivalente au sujet du P3HT, où les tensions en circuit ouvert sont également restreintes (dans une mesure moindre) [213]. Toutefois, il est possible de modifier ou traiter le PEDOT:PSS, par exemple avec des additifs (*e.g.*

¹⁰ 20,70-bis(bis(4-méthoxyphényl)amino)spiro[cyclopenta[2,1-b:3,4-b0]dithiophène-4,90-fluorène]

¹¹ N2-(2-(bis(4-méthoxyphényl)amino)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-7-yl)-N2,N7,N7-tris(4-méthoxyphényl)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2,7-diamine

¹² N2,N7-bis(4-méthoxyphényl)-N2,N7-di(spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2-yl)spiro[fluorène-9,9'-xanthène]-2,7-diamine

¹³ 4,4'-((1E,1'E)-(3,4-diméthoxythiophène-2,5-diyl))bis(éthène-2,1-diyl))bis(N,N-bis(4-méthoxyphényl)aniline)

¹⁴ Poly(3-hexylthiophène)

¹⁵ Poly[3-(4-carboxylatebutyl)thiophène]

graphène oxydé etc.) [242], [246] ou avec divers acides (*e.g.* méthylsulfonique, nitrique etc.) [247], [248], pour limiter ces pertes. Enfin, d'un point de vue optique, le PEDOT:PSS est relativement transparent dans le domaine visible mais l'est moins dans l'infrarouge [249], ce qui n'est pas idéal pour des cellules tandems, notamment.

De plus, en raison des performances limitées du PEDOT:PSS appliqué en cellules PV, le PTAA¹⁶ s'est imposé comme une alternative efficace pour gagner en V_{oc} , puisqu'il engendre notamment une densité de défauts moindre à l'interface avec la pérovskite [213], [244]. Des rendements plus élevés ont alors été atteints avec le PTAA et ont d'ailleurs contribué à l'établissement de certains records mondiaux (les autres étant détenus avec le Spiro-OMeTAD) [217]. Le PTAA, et de manière plus générale, les dérivés des triarylamines tels que le Poly-TPD¹⁷ et le TFB¹⁸, permettent donc d'atteindre des hauts rendements en cellules PV et ce, à la fois dans la structure de type N-I-P [83], [96], [250] et de type P-I-N [71], [202], [212], [251]. Outre ces hautes performances, ce type de matériau est particulièrement apprécié dans la structure de type P-I-N puisque de faibles épaisseurs sont suffisantes pour atteindre de hauts rendements, et ce également sans avoir nécessairement recours à des dopants [64] (même s'ils sont généralement employés). Le Poly-TPD, et plus récemment, le TFB apparaissent parfois un peu plus performants que le PTAA car leurs niveaux d'énergie apparaissent plus adaptés vis-à-vis des matériaux pérovskites [212], [251] et leurs mobilités électroniques, notamment dans le cas TFB lié à la présence de fonctions fluorènes [252], sont plus élevées (selon les données issues des fournisseurs). En revanche, même si leur caractère hydrophobe peut être un avantage pour des dépôts *via* la méthode à 2 étapes [44], [45], leur faible mouillabilité avec la solution de précurseurs en pérovskite [44], [204] (notamment en présence de DMSO [47]) est une problématique pour la méthode à 1 étape car engendre des inhomogénéités dans la couche pérovskite, voire même l'impossibilité de la déposer [46], [204], [253]. Enfin, ces matériaux sont très transparents dans les grandes longueurs d'onde, mais sont en revanche absorbants pour les plus courtes, généralement en-dessous de 450 nm (voir **Chapitre III** en p. 107).

Parmi les matériaux organiques, se trouvent également des « petites » molécules qui ont la particularité de s'auto-assembler pour former une couche constituée d'une seule épaisseur de molécules, appelées monocouches auto-assemblées ou SAM (« self-assembled monolayer » en anglais). Cette famille de matériaux a dernièrement été placée sur le devant de la scène du PV pérovskite puisque des hautes efficacités ont récemment été rapportées à la fois en simple jonction [254], [255] et en tandems [255]. En particulier, les molécules 2-PACz¹⁹ et MeO-2PACz²⁰ ont conduit à des performances dépassant les 20 % en efficacité, où notamment des interfaces très faibles

¹⁶ Poly(triarylamine)

¹⁷ Poly(4-butyl-N,N-diphénylaniline)

¹⁸ Poly[(9,9-dioctylfluorényl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphényl))diphénylamine)]

¹⁹ Acide 2-(9H-carbazol-9-yl)éthylphosphonique

²⁰ Acide [2-(3,6-diméthoxy-9H-carbazol-9-yl)éthyl]phosphonique

en densité de défauts, et donc en recombinaisons non-radiatives, ont été relevées [255]. En outre, les molécules SAM sont par nature très économes en matériau pour élaborer la couche et sont par ailleurs des matériaux dont le procédé de dépôt peut être effectué industriellement sur de grandes surfaces et de manière indépendante par rapport à la texturation des cellules (*e.g.* dip coating). Même s'ils se prêtent davantage à recouvrir les substrats et non la pérovskite en raison des solvants, de type alcool, nécessaires à leur dépôt (car délétère vis-à-vis de la pérovskite [100]), les molécules SAM (en tant que HTL) sont prometteuses et intéressantes à investiguer davantage.

Enfin, à l'opposé de l'organique, des matériaux inorganiques sont également employés en tant que HTL. Parmi la diversité des oxydes métalliques disponibles (notamment à base de nickel et de cuivre [215], [256]), le plus courant et le plus performant est le NiO²¹ [200], [215], [256], [257]. Des optimisations peuvent être réalisées en incorporant des dopants dans la couche de NiO tels que le Li et le Mg, principalement [184], [257], [258]. Moins répandu, le Ta:WO₃²² est également apparu efficace en dispositifs PV [259]. Par ailleurs, en marge de ces oxydes, des résultats prometteurs ont aussi été rapportés avec le CuSCN²³ [260], [261]. Toutefois, les hauts rendements sont plus rares avec ces précédents matériaux et demeurent généralement inférieurs à ce qui peut être obtenu avec les matériaux organiques (*e.g.* PTAA). Bien qu'ils s'agissent d'oxydes, ils peuvent néanmoins être déposés par voie solvant *via* l'utilisation de dispersions de nanoparticules, permettant des applications en P-I-N et en N-I-P [259], [260], [262].

L'ensemble des matériaux explicitement nommés ici ont atteint dans la littérature des efficacités supérieures ou égales à 20 % en cellules PV. Toutefois, cette prouesse est souvent accomplie en modifiant leur interface avec la couche pérovskite. Ceci s'avère nécessaire pour atteindre des performances PV supérieures (en efficacité et en stabilité), puisque l'efficacité des cellules solaires est limitée notamment par les recombinaisons non-radiatives aux interfaces [213]. L'ingénierie des interfaces consiste donc à améliorer les interfaces entre la couche de transport (ici, HTL) et la couche pérovskite afin de réduire ces recombinaisons (gain en V_{oc} et FF) et d'améliorer la sélectivité, le transfert, et la collecte des porteurs de charge (gain en FF et J_{sc}). Plusieurs approches sont alors adoptées. Par exemple, des traitements de surface de l'HTL par plasma d'oxygène [204], [232] ou sous UV-O₃ [253] sont parfois utilisés pour obtenir en particulier de meilleures mouillabilités dans le cas de matériaux hydrophobes (*i.e.* les dérivés des triarylamines). Ce sont donc essentiellement des traitements effectués avant le dépôt de la couche pérovskite, soit dans la structure de type P-I-N. Il existe aussi des traitements de surface appliqués directement sur la couche pérovskite une fois formée, (soit dans le cas de la structure de type N-I-P). Ces traitements contribuent

²¹ Oxyde de nickel

²² Oxyde de tungstène dopé au tantale

²³ Thiocyanate de cuivre

généralement à réduire la densité de pièges électroniques par passivation de la surface de la pérovskite et de promouvoir la qualité électrique de l'interface *via* des traitements par MABr [263], FABr [264], FACl [265] ou *via* des composés organiques conduisant à la formation d'une pérovskite 2D au voisinage de l'interface, tels que le 5-AVAI²⁴ [188], le PEAI²⁵ [266] ou l'iBAI²⁶ [267].

Dans la même optique, une autre option consiste à ajouter une couche intermédiaire à l'interface HTL / pérovskite. Ceci peut donc s'appliquer aussi bien dans la structure de type P-I-N, avec par exemple du PMMA [76], [204] ou du PFN-P2²⁷ [46], [71], [212], que N-I-P, avec par exemple du 1-adamantylamine [268], de la pyridine [269], du PTQ10²⁸ [250], du PMMA [270], ou des nanofils de CsPbBr₃ [271].

B.3.2. Couches de transport d'électrons (ETL) et interface pérovskite / ETL

En ce qui concerne les ETL, ce sont les oxydes métalliques qui sont les plus récurrents dans le domaine du PV pérovskite. Le matériau premièrement utilisé et le plus abondamment rapporté est le TiO₂²⁹ [272]. Il est performant au sein de la cellule solaire pérovskite [79], [96], [166], [260], en particulier sous forme mésoporeuse, et détient généralement les rendements records mondiaux de ces dernières années [273]. L'architecture mésoporeuse permet une plus grande surface de contact avec la pérovskite et est en général bénéfique pour la séparation et l'extraction des charges [274]. Cependant, le TiO₂ requiert des températures de fabrication élevées (> 450 °C en général) [25], [84], coûteuses en énergie, afin d'obtenir un TiO₂ (anatase) avec les propriétés électriques recherchées [273]. Ces hautes températures empêchent ainsi certaines applications telles que l'élaboration de cellules pérovskites dans la structure de type P-I-N, ou de cellules flexibles ou encore de certaines cellules tandems (*e.g.* tandem monolithique avec une cellule silicium hétérojonction). Il existe toutefois quelques alternatives de dépôts à basse température avec par exemple l'ALD (dépôt par couche atomique) [275] ou plus fréquemment des dépôts par voie liquide, avec généralement des solutions d'isopropoxyde de titane [184] ou directement sous forme de nanoparticules [271]. Les propriétés optoélectroniques intrinsèques obtenues avec des procédés basse température restent cependant limitées [273], d'où l'usage de divers additifs et dopants (*e.g.* Li⁺, Nb⁺, Y⁺ etc.) [207], [276]–[278] afin de les améliorer avec, en particulier, un gain dans le transport des charges, une baisse dans la densité de défauts et/ou l'ajustement de l'alignement énergétique entre la pérovskite et le TiO₂ dopé. Cette approche par voie liquide offre ainsi la possibilité d'élaborer des cellules dans la

²⁴ Iodure d'acide valérique de 5-ammonium

²⁵ Iodure de phényléthylammonium

²⁶ Iodure d'isobutylammonium

²⁷ Dibromure de poly(9,9-bis(3'-(N,N-diméthyl)-N-éthylammoniumpropyl-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène))

²⁸ Poly[(thiophène)-alt-(6,7-difluoro-2-(2-hexyldécyl oxy)-quinoxaline)]

²⁹ Oxyde de titane

structure de type P-I-N pouvant s'avérer efficaces [46], [257], [279].

En revanche, le TiO_2 conduit à une hystérèse relativement prononcée due à ses niveaux d'énergie qui ne semblent pas être les plus optimaux vis-à-vis de la pérovskite [280]. De plus, étant photosensible aux UV, le TiO_2 est source d'instabilité pour la pérovskite et donc pour la cellule PV sous illumination [281].

Ainsi, un autre oxyde, le SnO_2 ³⁰, également connu pour sa transparence, ses excellentes propriétés électriques et sa stabilité intrinsèque [273], est alors employé en complément [282] ou en remplacement du TiO_2 [283]. Ce dernier rivalise effectivement en termes d'efficacité par rapport au TiO_2 [273] avec également de nombreuses études rapportant des rendements supérieurs à 20 % [183], [245], [279]–[281]. Le SnO_2 a en effet l'avantage d'engendrer une densité de défauts moindre à l'interface avec la pérovskite [213] mais aussi d'avoir des niveaux d'énergie plus appropriés vis-à-vis de cette dernière [273], [283], conduisant ainsi à des hystérèses généralement moindres qu'avec le TiO_2 [63]. Outre l'amélioration des propriétés optoélectroniques et des performances du SnO_2 , l'hystérèse peut d'ailleurs être davantage réduite, voire supprimée, en dopant ce matériau (*e.g.* Ga^+ , Nb^+ , EDTA^{31} , etc.) [77], [284]–[286] ou en réalisant un traitement de surface (*e.g.* plasma d'oxygène) [183]. De plus, c'est un matériau qui s'élabore à basse température (typiquement, en-dessous de 200 °C) [283], permettant de fabriquer des cellules flexibles [48] ainsi que des cellules tandems de tout type [78], [287], [288] (voir **p. 47**), en architecture planaire. Même si un recuit thermique n'est pas toujours nécessaire afin d'obtenir de bonnes performances PV [236], [289], il semble préférable d'en effectuer un à l'air, notamment dans la structure de type N-I-P, afin d'améliorer ses caractéristiques intrinsèques (niveau de Fermi, états énergétiques des pièges électroniques moins profond dans la bande interdite du matériau etc.) et de les ajuster vis-à-vis de la pérovskite de telle sorte que de meilleures performances et moins d'hystérèse en résultent [289], [290].

Par ailleurs, le SnO_2 bénéficie de différents procédés d'élaboration passant du dépôt par voie liquide à l'aide d'un bain chimique ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur intermédiaire ; application en N-I-P, exclusivement) [286] ou d'une dispersion de nanoparticules [236], [250], au dépôt par phase vapeur *via* l'ALD [291], [292] ou la CVD pulsée [293]. Les nanoparticules et les dépôts par phase vapeur se prêtent d'ailleurs à l'élaboration de cellules solaires pérovskites dans la structure de type P-I-N et en particulier pour des applications en cellules ST ou tandems (rôle de couche tampon) [78], [293], [294]. Enfin, élaborée sous forme compacte (*i.e.* par phase vapeur), la couche de SnO_2 se révèle avoir un effet barrière et protecteur vis-à-vis de la couche pérovskite (dans la structure de type P-I-N), conduisant à des cellules PV plus stables [295]. Le SnO_2 s'annonce donc comme un matériau de choix dans la PV pérovskite et comme une alternative au TiO_2 .

³⁰ Oxyde d'étain

³¹ Acide éthylènediaminetétraacétique

Outre ces deux précédents matériaux, le ZnO³² est également réputé pour ses propriétés optiques et électroniques appréciés dans le domaine de l'électronique [296]. Ce matériau est ainsi régulièrement utilisé pour réaliser des cellules solaires pérovskites [297]–[300] mais, conduit à des performances moindres comparées au TiO₂ et au SnO₂. La principale raison provient de l'instabilité qu'engendre le ZnO lorsqu'il est en contact avec la pérovskite [301]. Ses défauts en surface [302] et sa capacité à réagir avec la phase organique de la pérovskite (déprotonation par réaction acido-basique) conduisent en effet une dégradation rapide de cette dernière en PbI₂ [303], [304]. Toutefois, des études mettent en avant qu'il est possible de réduire drastiquement cette instabilité en adaptant le recuit thermique de la couche pérovskite sur le ZnO [305] ou en passivant ses défauts et en optimisant ses niveaux d'énergie par du dopage avec du Cs⁺, Li⁺ ou du Mg⁺ par exemple [304], [306]. L'aluminium est d'ailleurs également rajouté au zinc pour obtenir de meilleurs résultats en formant de l'AZO³³ [307], [308], mais l'instabilité ne semble pas toujours être résolue avec cet ajout d'Al [309], en dépit du fait que l'AZO possède des propriétés (optiques et électriques) excellentes et comparables, voire meilleures, que celles d'autres oxydes transparents conducteurs répandus (comme l'ITO et l'IZO) [309]. De plus, les efficacités en cellules pérovskites, avec le ZnO comme base d'ETL, demeurent encore inférieures à celles obtenues avec le TiO₂ et le SnO₂. Néanmoins, récemment, une étude a rapporté une efficacité atteignant 19,9 % en dopant le ZnO avec du potassium [302], indiquant que ce matériau possède aussi un fort potentiel s'il s'avère bien maîtrisé. En outre, dans le cas des cellules de type P-I-N, le ZnO, sous forme de nanoparticules notamment, permet aussi d'être particulièrement efficace lorsque couplé avec des fullerènes [237], [275], [299] (voir le paragraphe dédié au fullerène un peu plus loin).

D'autres oxydes métalliques peuvent également être rencontrés dans le PV pérovskite avec par exemple, l'oxyde de tungstène [310], l'oxyde de cérium [311] ou l'oxyde de niobium [312], mais ces derniers demeurent plus restreints en termes de performances PV et sont moins fréquemment rapportés dans la littérature. En restant sur une base d'oxyde, mais en changeant de catégorie de matériaux, il a été rapporté que la pérovskite BaSnO₃ s'avère particulièrement prometteuse en tant qu'ETL puisque des efficacités dépassant 21 % ont été obtenus dans la structure de type N-I-P [313] (également rencontré en P-I-N mais avec des performances moindres [314]).

Pour ce qui est des matériaux organiques, de nombreux candidats ont été investigués sur la base des NDI³⁴, des pérylènes diimides, des azaacènes ainsi que sur différents polymères conjugués de type N. Un large panel de ces matériaux est regroupé dans le rapport de Ahmed Ali Said *et al.* [216] qui met en évidence l'aspect prometteur de ces derniers puisqu'ils sont déposés à basse température, peuvent agir comme une

³² Oxyde de zinc

³³ Oxyde de zinc et d'aluminium

³⁴ Naphtalènes diimide

couche barrière à l'eau (hydrophobie) et ont également la possibilité de passiver les défauts. Ainsi, certains dérivés des azaacènes permettent d'atteindre des efficacités d'environ 18 % [315] et, dans le cas des NDI, supérieures à 20 % [243], [316].

Enfin, les fullerènes (C_{60} et dérivés), grandement employés dans le PV organique [231], le sont également dans le PV pérovskite, et ce de manière presque systématique en ce qui concerne les cellules solaires pérovskites dans la structure de type P-I-N (les principaux sont le C_{60} et le $PC_{60}BM^{35}$) [40], [190]. En effet, leurs propriétés optoélectroniques [189], [317] leur accordent d'excellentes propriétés vis-à-vis de l'extraction des électrons provenant de la couche pérovskite ainsi que dans le transport des électrons du fait de leur bonne mobilité au sein de ces matériaux [189], [318], [319]. Les fullerènes possèdent aussi l'avantage de passiver les défauts de la couche pérovskite (PbI_3^-) [65], [320], ainsi que de diffuser au sein de la celle-ci par l'intermédiaire des joints de grains [321], de telle sorte que la migration ionique des iodures en particulier [322], qui s'opère essentiellement à ce niveau, est grandement réduite [321], [323]. Cela permet ainsi d'atténuer considérablement le phénomène d'hystérèse des dispositifs PV [324], d'où le fait que les fullerènes soient parfois aussi employés dans la structure de type N-I-P en revêtant l'ETL de type oxyde [225], [280], [319]. Par ailleurs, certains dérivés des fullerènes, notamment le $PC_{60}BM$ et l' $IC_{60}BA^{36}$, accorde une tolérance particulière lors d'éventuels contacts directs avec l'HTL. Ils semblent effectivement permettre un contact Schottky avec le PEDOT:PSS [239], et donc potentiellement, une jonction P-N dans le cas de matériaux HTL davantage semi-conducteurs (*e.g.* PTAA). Par conséquent, il en résulte des efficacités en cellules PV particulièrement élevées tant dans la structure de type P-I-N [64], [83], [202] que N-I-P [65], [259]. De plus, les fullerènes peuvent être déposés par voie humide (*e.g.* $PC_{60}BM$) ainsi que par voie sèche (évaporation thermique), le dernier étant compatible avec diverses topographies de surface et permettant de s'affranchir de l'utilisation de solvant. Toutefois, la voie humide a l'avantage d'obtenir des couches planes qui apparaissent d'une grande importance dans la stabilité des dispositifs ST (en P-I-N) [294].

Cependant, en raison de la faible profondeur énergétique de son orbitale HOMO, les matériaux fullerènes possèdent une faible sélectivité des charges puisqu'ils ne bloquent pas suffisamment les trous et forment aussi une interface non ohmique s'ils sont en contact direct avec l'électrode métallique, conduisant ainsi à davantage de recombinaisons à ses interfaces (s'ils sont employés seuls) [190]. D'où la présence d'une couche supplémentaire qui assure à la fois le rôle de bloqueur de trous et d'interface ohmique entre la couche de fullerène et la couche métallique [325]. Celle-ci est généralement constituée d'une fine couche (< 10 nm) de molécules organiques dérivant de la phénanthroline, *i.e.* la BCP³⁷ ou le Bphen³⁸ [190]. Cette double fonction peut

³⁵ Phényl-C61-butyric-acid-méthyl ester

³⁶ Indène-C60 bisadduct

³⁷ Bathocuproine

³⁸ Bathophenanthroline

également être accomplie par des dérivés des pérylènes diimides [261], [325], et en particulier par des oxydes métalliques de type N (*i.e.* ETL) tels que le ZnO et le SnO₂. Ces derniers sont parfois déposés sous forme de nanoparticules [98], [236], [237], [299] ou élaborés par ALD pour obtenir une couche compacte [291], [292], [295]. Cette approche a l'avantage d'employer une couche transportant les électrons, qui est bien moins limitée en épaisseur [98] et qui peut avoir des propriétés barrières favorables pour des stabilités accrues en cellules PV [295]. D'ailleurs, les oxydes métalliques peuvent davantage agir comme couche tampon en particulier dans le cadre de l'élaboration de cellules ST et tandems [71], [78], [255], [294].

La plupart des matériaux explicitement cités dans cette section conduisent à des cellules pérovskites efficaces, dont les hauts rendements (*i.e.* $\geq 20\%$) sont notamment atteints avec le TiO₂, le SnO₂, le C₆₀, le PC₆₀BM, la NDI, la pérovskite BaSnO₃, et le ZnO, si dopé. D'ailleurs, il est intéressant de constater avec ce qui précède que les oxydes métalliques, en particulier, sont fréquemment modifiés et ajustés pour obtenir de meilleures performances PV, de sorte que la plupart des cellules pérovskites à hauts rendements ont été l'objet d'une optimisation au niveau de leur ETL : usage d'additifs ou de dopants afin de réduire le nombre de pièges électroniques au sein et en surface de celle-ci, d'accroître sa conductivité, d'ajuster ses niveaux d'énergie par rapport à ceux de la couche pérovskite et de gagner en stabilité. Ceci est accompli *via* l'incorporation de divers éléments chimiques tels que le Li⁺ [276], le K⁺ [302], le F⁻ [326], le W⁺ [327], le Nb⁺ [286], le Mg⁺ [304], le Cs⁺ [306], le Ga⁺ [77] ou l'Y⁺ [328] ainsi que différentes espèces chimiques comme l'EDTA [284], le TFE³⁹ [183], des dérivés du graphène [237], [316] etc.

De la même manière que les optimisations apportées dans le cas des HTL, il est aussi possible d'effectuer des traitements de surfaces pour améliorer la qualité de l'interface ETL / pérovskite (*i.e.* dans la structure de type N-I-P). Des traitements par plasma d'oxygène [183] ou de dioxyde de carbone [329] ont justement été rapportés permettant de modifier la surface du TiO₂ ou du SnO₂.

De plus, la couche pérovskite une fois formée peut également être optimisée (réduction de la densité de défauts, modification de sa nature de type P ou N) en modifiant le voisinage de sa surface supérieure, ou plus, (incorporation d'éléments chimiques et recristallisation locale) avant que le dépôt de l'ETL soit effectué (soit dans la structure de type P-I-N). Ceci est souvent réalisé à l'aide d'un traitement à base d'un composé organique et d'un halogénure, tel que la MAI [330], la MACl [257], la FAX ou GAX (X = I ou Br) [83], ou à base de fullerènes (*e.g.* PC₆₀BM) [279]. Également et toujours dans le même but, les études se penchent dernièrement sur la formation de pérovskite 2D-3D à cette interface (voire dans toute la couche) suite à un post-traitement, comme par exemple, avec la pérovskite 2D BA₂PbI₄ (BA pour n-Butylamine) [331].

³⁹ 2,2,2-trifluoroéthanol

Plus répandu, l'ajout d'une fine couche intermédiaire entre l'ETL et la couche pérovskite est enfin particulièrement apprécié pour atteindre des rendements supérieurs. Divers matériaux sont en effet employés avec par exemple le LiF⁴⁰ [71], [212], [292] mais aussi le PS⁴¹ [64], [332] et le chlorure de choline [202] dans le cas de la structure de type P-I-N. Et dans le cas de la structure de type N-I-P, ce sont les molécules SAM qui sont majoritairement utilisées (*e.g.* APTES⁴²) [60], notamment celles dérivant des fullerènes [225], [259], même si divers autres matériaux inorganiques (tels que l'oxyde de gallium [333], le PC₆₀BM [334] etc.) ou organiques (tels que les dérivés des acides benzoïques [335]) peuvent aussi être utilisés comme couche intermédiaire.

B.4. Cas des cellules semi-transparentes

B.4.1. Electrodes transparentes conductrices

Afin de concevoir des cellules tandems, il est nécessaire que la sous-cellule supérieure, (*i.e.* pérovskite), soit semi-transparente afin qu'une partie du flux lumineux incident puisse accéder à la sous-cellule inférieure (voir **Figure 12**). Pour cela, l'usage d'une électrode transparente conductrice est primordiale. Elle doit en effet être optiquement transparente pour que la lumière puisse atteindre la couche active avec un minimum d'absorption parasite. Et elle doit également être électriquement conductrice afin de réduire au maximum les pertes résistives au sein de cette couche. Ce dernier critère est important puisqu'à l'inverse de l'ETL et de l'HTL, les charges électroniques sont contraintes à se déplacer latéralement dans l'ETC (*i.e.* le long de la couche) avant de pouvoir être collectées par un contact métallique (d'où l'importance de la valeur de sa résistance carrée, R_{\square}). Toutefois, ces deux propriétés (*i.e.* optique et électrique) sont généralement antagonistes, ce qui implique d'effectuer un compromis dans le choix de son épaisseur. D'où l'existence de facteurs de mérite, qui prennent en compte typiquement le quotient de la transparence (transmittance) et de la résistivité latérale (R_{\square}) de la couche [336]. De manière plus pragmatique, les outils de simulations et de modélisations numériques permettent d'établir les matériaux et épaisseurs optimaux [142], sous réserve de connaître les caractéristiques optiques et électriques des différentes couches du système PV complet.

Dans le PV pérovskite, ce rôle d'ETC est systématiquement accompli par le substrat à partir duquel les cellules solaires pérovskites sont élaborées, avec typiquement des substrats Verre / ITO⁴³ ou Verre / FTO⁴⁴ (voire PET / ITO pour être

⁴⁰ Fluorure de lithium

⁴¹ Polystyrène

⁴² 3-aminopropyltriéthoxysilane

⁴³ Oxyde d'indium et d'étain

⁴⁴ Oxyde d'étain dopé au fluor

flexible). Cela correspond à la « face avant » des cellules PV, cependant, la « face arrière » est généralement opaque. Le contact électrique est en effet assuré par une électrode métallique telle que l'or, l'argent, le cuivre ou l'aluminium qui est trop épaisse pour être transparente (> 80 nm), ce qui n'est pas adaptée pour des applications en cellules ST ou en cellules tandems. Pour se faire, ce contact électrique doit alors être modifié en intégrant une ETC. Outre ses propriétés intrinsèques, cette dernière doit également être compatible d'un point de vue procédé de dépôt afin d'éviter de potentielles dégradations de la pérovskite.

Il existe donc des ETC diverses et variées qui peuvent se répartir et se regrouper en différentes familles de matériaux. Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont les plus courants, avec essentiellement l'ITO [71], [107], [337], l'IZO⁴⁵ [78], [110] et l'AZO⁴⁶ [255], [338]. D'autres systèmes font usage de nanofils (d'argent, de cuivre etc.) [249], [339], voire de réseaux métalliques maillés qui s'apparentent à des composites avec une matrice polymère (PEDOT:PSS, résine UV etc.) [340], [341] ou ce sont plus simplement des composites multicouches (oxydes métalliques et/ou couches minces métalliques) [288], [342]. Les matériaux à base de carbone, sous forme de graphène notamment, trouvent également leur place [343], [344].

Ainsi, un large panel de cellules pérovskites ST a été développé et dont les rendements peuvent varier entre ~ 5 et $\sim 18,5$ % [71], [249], [337], [338], [345], [346]. Il est théoriquement possible d'atteindre des rendements de plus de 25 % en cellules tandems avec silicium en utilisant des matériaux pérovskites avec une énergie de bande interdite d'environ 1,6 eV et possédant une efficacité supérieure à 15 % en cellule ST simple jonction [347]. En pratique, de telles valeurs ont tout de même été atteintes avec des cellules ST se situant aux alentours de 11 % en PCE [110].

B.4.2. Applications en tandem

La notion de tandems (ou plus généralement de multi-jonctions) étant le but ultime de ces travaux de thèse, ce dernier paragraphe est consacré à la description et aux intérêts des cellules tandems dans le PV, un sujet qui n'a pas encore été explicitement abordé.

Concrètement, une cellule PV classique (*i.e.* en simple jonction) ne peut convertir qu'une certaine part du spectre solaire incident (typiquement, le spectre AM1.5, *i.e.* pour 1,5 fois la masse atmosphérique, ou « air mass » en anglais, correspondant à l'équivalent en épaisseur atmosphérique que doivent traverser les photons avant d'atteindre le sol, soit un angle de 48° par rapport au zénith). La part convertie est illustrée en rouge sur le graphe en **Figure 11a** et les zones grises

⁴⁵ Oxyde d'indium et de zinc

⁴⁶ Oxyde de zinc et d'aluminium

représentent la part perdue et dissipée au sein de la cellule PV et qui lui est physiquement et thermodynamiquement inaccessible (voir **Figure 11b**).

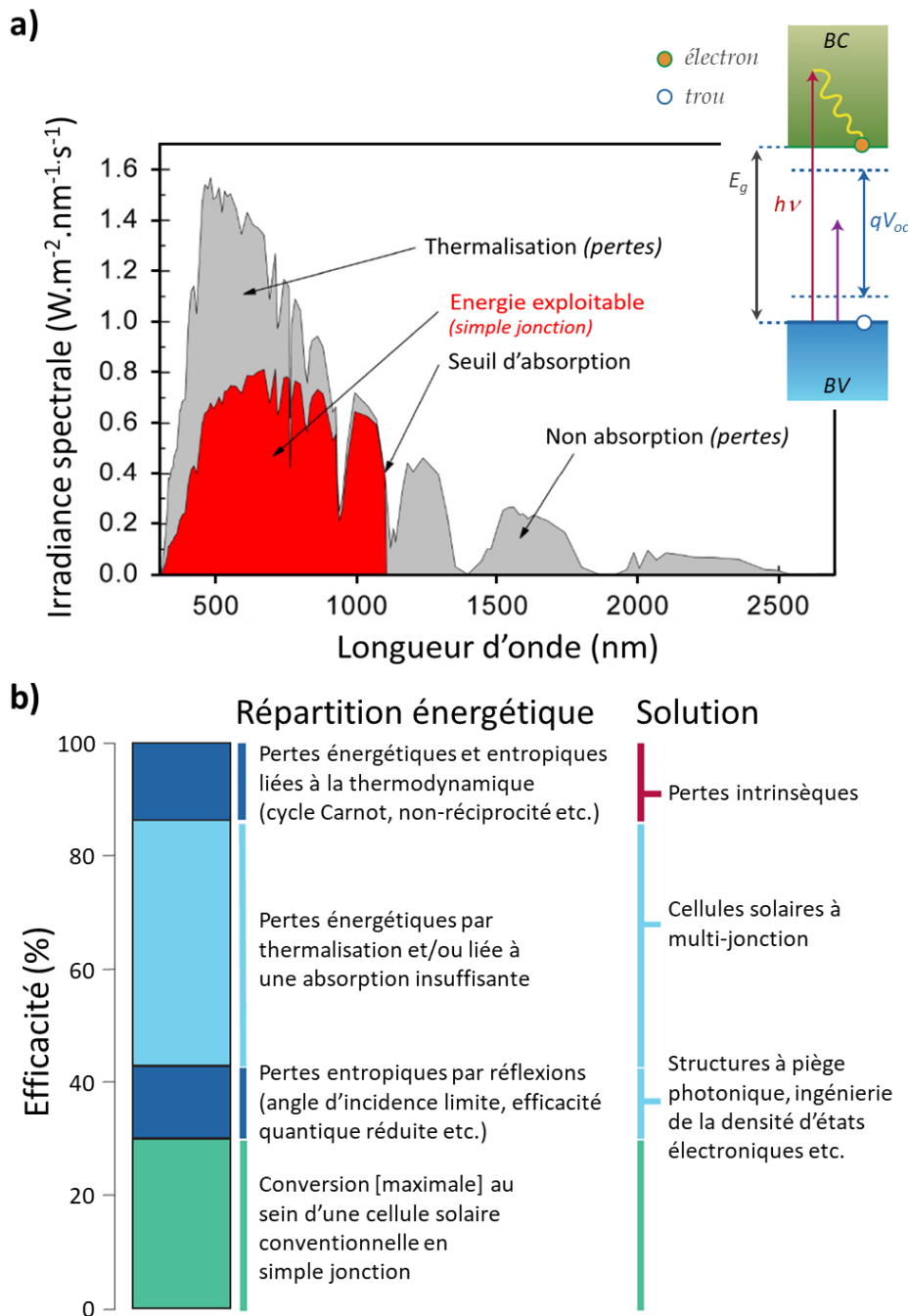


Figure 11 : (a) Illustration du spectre d'irradiance AM1.5, dans laquelle s'inscrit les pertes fondamentales d'une cellule solaire en simple jonction (en gris) [348] dont la représentation schématique (photon absorbé, en rouge, ou non, en violet) au sein du diagramme d'énergie correspondant à la cellule est insérée en haut à droite [349] ; et (b) récapitulatif détaillé de la répartition de l'énergie perdue (en bleu) et récupérée (en vert) au sein d'une cellule en simple jonction ainsi que des solutions envisageables pour minimiser ces pertes [349].

En effet, en fonction du matériau de la couche active, cette dernière n'est pas en mesure d'absorber les photons de trop faibles énergies, seuil déterminé par l'énergie de bande interdite [optique] de ce matériau (E_g). A l'inverse, parmi les photons absorbés, l'excès

d'énergie par rapport à l' E_g se dissipe spontanément sous forme de chaleur, c'est-à-dire que l'électron, excité après l'absorption d'un photon, « descend » vers des niveaux énergétiques non discrets plus faibles au sein de la bande de conduction de la couche active (voir schéma inséré en **Figure 11a**). Ce phénomène est appelé thermalisation, dont l'énergie dissipée est, en pratique, inaccessible pour une cellule en simple jonction conventionnelle. La limite théorique qui peut être atteinte par une telle cellule est appelée limite de Shockley-Queisser (SQ) [350] et s'élève au maximum à 33,68 % en efficacité pour une simple jonction optimale (*i.e.* avec $E_g = 1,34$ eV) [351].

Afin de tirer profit de la part énergétique perdue et ainsi d'augmenter les rendements des cellules solaires, plusieurs solutions sont envisageables (voir **Figure 11b**), telles que les cellules PV à concentration, à porteurs chauds ou à multi-jonction. Cette dernière approche a l'avantage de pouvoir étendre le spectre sur lequel la cellule à multi-jonction absorbe ainsi que de minimiser les pertes liées à la thermalisation. Les cellules tandems (*i.e.* à deux jonctions) appartiennent à ce type de technologie. D'un point de vue théorique, la limite de SQ d'une cellule tandem optimale (*i.e.* $E_{g1} = 0,94$ eV et $E_{g2} = 1,73$ eV) est de 46,06 % [351]. Augmenter le nombre de jonction (trois, quatre etc.) permet donc de repousser cette limite jusqu'à ~68 % au mieux (pour une infinité de jonction, sous une irradiance équivalente à 1 soleil, soit 1000 W.m^{-2}) [352]. Cependant, l'ajout d'une jonction (ou sous-cellule) supplémentaire induit davantage de coûts de fabrication du système PV entier, complexifie son élaboration et engendre également plus de pertes au sein de celle-ci (pertes résistives, pertes par absorption parasite etc.). Alors que le gain théorique qu'apporterait une jonction supplémentaire est quant à lui asymptotique, de sorte qu'en pratique, il n'est pas économiquement viable d'augmenter perpétuellement le nombre de jonctions. La cellule tandem apparaît donc la plus abordable tout en permettant d'accéder à des rendements très élevés surpassant la barre des 30 % [142], [353]. D'où l'engouement actuel des cellules tandems constituées d'une sous-cellule pérovskite (voir **p. 27**) [205] et combinée avec une sous-cellule silicium [78], [337] CIGS [255], [338], organique [354] ou pérovskite [355], [356]. Dernièrement, un record supérieur à 29 % a d'ailleurs été atteint avec une cellule tandem [monolithique] pérovskite sur silicium, dépassant donc celui du silicium en simple jonction [14].

Parmi les cellules tandems, différentes architectures peuvent être adoptées, dont les principales sont schématisées en **Figure 12**. Il existe donc des tandems monolithiques, où les couches constitutives de la cellule tandem sont directement déposées les unes sur les autres. Et des tandems mécaniquement superposés, où les sous-cellules sont fabriquées séparément et rassemblées l'une sur l'autre en fin de fabrication (plus rarement, elles peuvent aussi être perpendiculaire l'une à l'autre avec un miroir dichroïque ; voir **Figure 12**). Typiquement, les connexions électriques de ces cellules sont respectivement réalisées en série (deux connexions, soit deux terminaux, dits 2T) et en parallèle (quatre connexions, soit quatre terminaux, dits 4T). Il existe aussi

une architecture tandem monolithique intermédiaire à trois terminaux (3T), comme présenté en **Figure 12**. Une récente étude montre par ailleurs la possibilité d'une variante en 3T (un contact en face avant et deux en face arrière) moins classique et potentiellement prometteuse [287]. Ainsi, dans la suite de ce mémoire, les tandems dits monolithiques feront référence aux tandems monolithiques 2T et ceux dits 4T feront référence aux tandems mécaniquement superposés l'un sur l'autre.

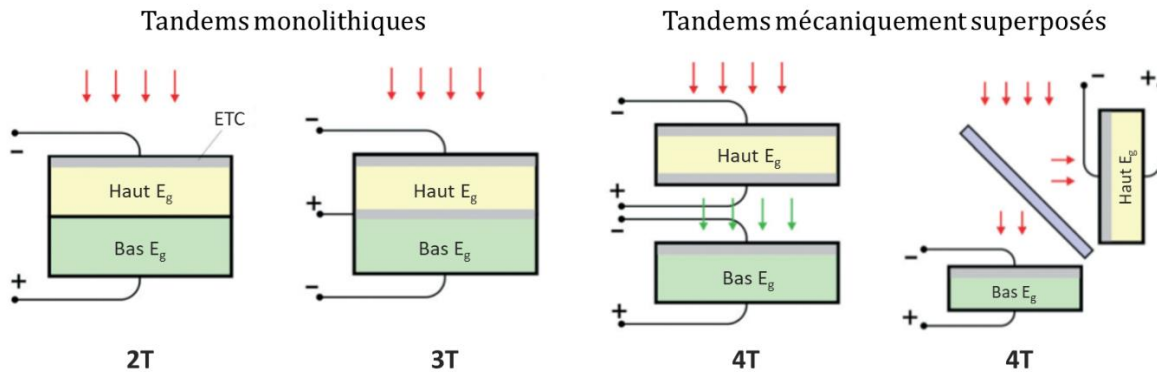


Figure 12 : Schéma des architectures tandems conventionnelles avec le cas des tandems monolithiques à gauche et des tandems mécaniquement superposés à droite (2T, 3T et 4T correspondent respectivement à 2, 3 et 4 terminaux et renvoient au nombre de connexions électriques nécessaires pour récupérer le courant électrique) [357].

Les tandems 2T sont généralement plus difficiles à élaborer que les tandems 4T puisque les procédés de dépôts de chaque couche doivent être pensés de telle sorte qu'ils ne dégradent pas les couches déjà déposées. Cependant, moins de couches sont nécessaires en tandems 2T, en particulier au regard des ETC (voir **Figure 12**), puisqu'elles peuvent contribuer à des pertes optiques (absorption parasite) et électriques et sont généralement onéreuses à mettre en forme. Même si plus complexes, les tandems 2T sont donc plus intéressants d'un point de vue économique. De plus, le nombre de connexions électriques étant limité à deux, ils sont d'emblée compatibles avec les standards des modules PV, contrairement aux tandems 4T, ce qui alourdit davantage leurs coûts de fabrication en module [353]. Toutefois, même si ces deux architectures tandems possèdent le même potentiel d'un point de vue efficacité [287], [357], les tandems 2T sont contraints de satisfaire l'équilibre des courants de par leurs connexions électriques en série [142]. Ainsi, la sous-cellule qui génère le moins de courant électrique impose le courant global pour ce type de tandem, dont les performances sont alors plus sensibles aux fluctuations du spectre solaire incident.

C. Synthèse de l'état de l'art

Pour résumer ce chapitre bibliographique, les matériaux pérovskites possèdent un fort potentiel dans le domaine du PV, où l'engouement à leur égard est notamment alimenté par leurs propriétés optoélectroniques uniques. Celles-ci se prêtent en effet particulièrement pour l'élaboration des cellules solaires tant en simple jonctions qu'en tandems, où des perspectives à très hauts rendements (> 30 %) se concrétisent, notamment dans la structure de type P-I-N. De plus, leur élaboration s'effectue *via* des procédés accessibles et à basses températures, idéal pour une commercialisation bon marché.

Cependant, leur évolution vers de plus grandes surfaces est encore un verrou technologique majeur, puisque la plupart des cellules pérovskites à haut rendement ont actuellement des surfaces actives inférieures à ou de l'ordre de 1 cm². Et la problématique de leur instabilité demeure toujours d'actualité. Toutefois, le développement des procédés compatibles avec des grandes surfaces est en cours et les avancées scientifiques viennent renforcer la robustesse des dispositifs solaires pérovskites.

D'ailleurs, il semblerait que les voies actuelles d'amélioration pour gagner en stabilité et en efficacité soient, entre autres (*e.g.* gestion photonique), l'optimisation des interfaces avec la couche pérovskite : couches intermédiaires à l'interface HTL / pérovskite et pérovskite / ETL, dopage dans le cas des oxydes métalliques, et élaboration de pérovskites 2D-3D. Le large panel de matériaux pérovskites accessibles, combiné à une grande variété d'HTL et d'ETL, offre effectivement une grande flexibilité et souplesse dans l'élaboration et l'amélioration des cellules PV pérovskites.

Le SnO₂, et ses dérivés dopés, se présentent comme d'excellents ETL, bien que les dérivés des NDI se sont récemment révélés prometteurs et que les fullerènes demeurent actuellement indispensables, en particulier pour les cellules solaires dans la structure de type P-I-N. Enfin, les matériaux polymères hydrophobes (principalement les dérivés des triarylamines) sont les plus polyvalents en tant que HTL à l'heure actuelle, même si dernièrement certaines molécules SAM de type P (*e.g.* 2-PACz) se veulent particulièrement prometteuses.

Ainsi, durant cette thèse, les efforts ont été consacrés à l'élaboration de cellules pérovskites de type P-I-N, en pratique plus pertinente dans le cadre d'une application tandem, en s'investissant sur l'usage de matériaux qui apparaissent (ou apparaissaient initialement) les plus performants pour l'HTL et l'ETL. La sélection de ces derniers ainsi que leur mise en œuvre dans les diverses études menées au cours de cette thèse sont détaillées dans le chapitre qui suit.

CHAPITRE II.

Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux avec lesquels se sont déroulées les différentes études menées au cours de cette thèse. La sélection de ces matériaux et les raisons de cette sélection sont également précisées. Nous détaillerons également les protocoles de fabrication des cellules solaires pérovskites en fonction des différents matériaux utilisés (pérovskites, ETL et HTL) ainsi que les équipements de caractérisation employés tout au long de cette thèse. Enfin, ce chapitre se terminera sur un rappel des paramètres PV extraits lors des acquisitions courant-tension (J-V) caractéristiques des dispositifs PV.

A. Choix des matériaux

A.1. Matériaux pérovskites

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux matériaux pérovskites ont été mis en œuvre : la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (MA pour CH_3NH_3 et « $\{\text{Cl}\}$ » car élaborée à partir de chlorure) et la pérovskite $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (FA pour $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$). L'optimisation de la formulation de ces deux matériaux pérovskites a été élaborée au sein du laboratoire LMPO au CEA en amont de la thèse. La $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ correspond au matériau pérovskite le plus abondamment utilisé dans la communauté scientifique en rapport avec le PV. Le chlorure présent parmi les composés précurseurs permet d'améliorer la qualité de la cristallisation de la MAPbI_3 [26] ainsi que ses propriétés optoélectroniques [67], [358]. Puisque la contribution réelle du chlorure dans la maille cristalline de cette pérovskite ne semble pas faire consensus [69], [165], nous avons adopté la notation $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (nous y reviendrons plus en détail dans le chapitre qui suit). Quant à la pérovskite $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, elle permet d'évoluer généralement vers de meilleures efficacités, stabilités et reproductibilités par rapport à la première [39], [359].

A.2. Matériaux d'interface

La sélection des matériaux d'interface (HTL et ETL) qui ont été employés pour l'élaboration des dispositifs pérovskites durant cette thèse s'est basée sur plusieurs critères tels que : leur caractère efficace, prometteur et innovant en dispositifs PV d'après la littérature ainsi que leur compatibilité vis-à-vis de la(les) couche(s)

sous-jacente(s) (notamment la couche pérovskite). Ce dernier point implique notamment la température de dépôt appliquée (et du recuit thermique le cas échéant) ainsi que le solvant employé. Nous nous sommes également intéressés à leurs propriétés intrinsèques qui sont leurs niveaux d'énergie BV et BC (ou HOMO et LUMO) par rapport à ceux de la pérovskite, leur conductivité (mobilité des trous / électrons) et leur transparence. Ceci, afin d'estimer leur potentiel concernant leur efficacité à extraire sélectivement et transporter les charges ainsi qu'à transmettre au maximum la lumière. Enfin, leur stabilité dans le temps et par rapport au système PV a aussi été pris en compte dans cette sélection. Ainsi, parmi les HTL et ETL rapportés dans la littérature au début de la thèse et pouvant être mis en œuvre avec les techniques de dépôts à disposition, nous nous sommes concentrés sur les matériaux suivants : PTAA, TFB et PEDOT:PSS comme HTL et PC₆₀BM (+ BCP) et np-SnO₂ (nanoparticules) comme ETL.

A.3. Electrodes

Afin de collecter les charges et de générer un courant électrique, des contacts métalliques ont été utilisés en face arrière de la cellule PV. Ici, deux métaux ont été employés, à savoir l'argent dans le cas de la structure de type P-I-N et l'or dans le cas de la structure de type N-I-P. La raison de cette différence s'appuie sur leurs niveaux d'énergie qui sont différents (respectivement, -4,8 eV et -5,1 eV) [43] et plus appropriés par rapport aux niveaux d'énergie de la structure dans laquelle ils sont utilisés [360]. Quant à l'électrode transparente conductrice qui a été employée pour la confection de dispositifs pérovskites semi-transparentes, il s'agit de l'ITO, matériau efficace et le plus couramment rencontré pour cette application. Deux recettes d'ITO ont d'ailleurs été utilisées dans le cadre de cette thèse : recette A (appliquée aux pérovskites MAPbI₃{Cl} et FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃) et recette B (appliquée à la pérovskite FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃).

B. Méthodologie expérimentale

B.1. Protocoles d'élaboration des dispositifs photovoltaïques

L'élaboration des dispositifs pérovskites peut se résumer à l'aide du schéma illustré en **Figure 13** et fait appel à divers matériaux et solutions qui sont présentés et décrits ci-après.

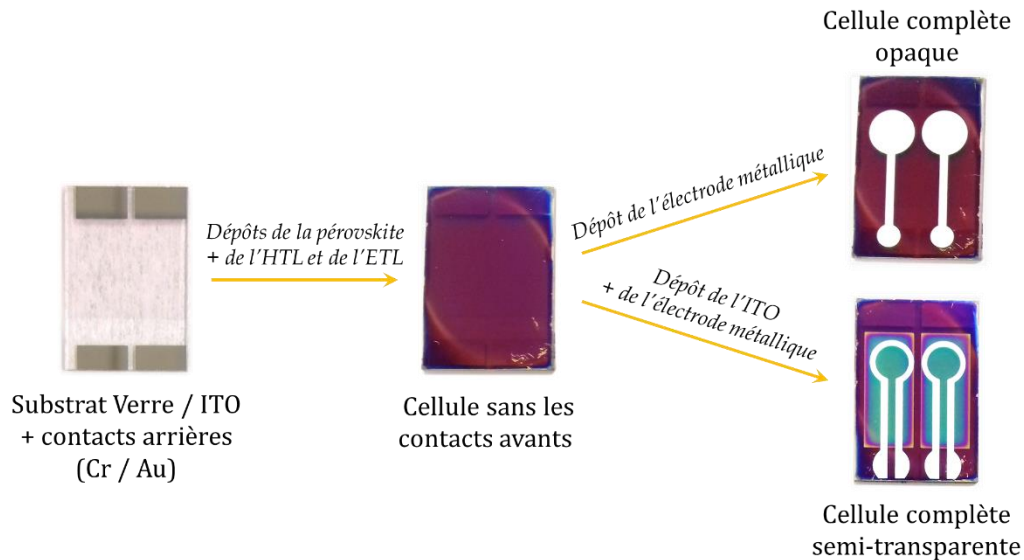


Figure 13 : Schéma de l'évolution de l'élaboration des dispositifs pérovskites opaques et semi-transparents.

B.1.1. Substrats et préparation

Des substrats Verre / ITO commerciaux de chez Visiontek (ITOGLOSS 07P) ont été utilisés pour réaliser l'ensemble des cellules pérovskites. Les dimensions sont 25 mm par 17 mm, l'épaisseur du verre est d'environ 1,1 mm avec environ 230 nm d'ITO et une résistance carrée d'environ $7 \Omega/\square$. Ces substrats comprennent une gravure (zone sans ITO) sur environ un tiers de leur surface. Les substrats ont été lavés à l'acétone, puis à l'isopropanol et enfin à l'eau distillée pendant au moins 5 min dans un bain à ultrason (deux fois pour l'acétone et l'isopropanol et trois fois pour l'eau distillée), avant d'éliminer les gouttes restantes sous air comprimé et de les sécher dans une étuve à l'air ambiant pendant 30-60 min à 100 °C. Des contacts électriques sont ensuite évaporés sous vide avec d'abord du chrome (10 nm) puis ensuite de l'or (40 nm). Ces substrats sont exposés à 30 min d'UV-O₃, puis transférés immédiatement en boîte à gants (BAG), afin d'effectuer le premier dépôt (HTL ou ETL).

B.1.2. Composés chimiques solides et liquides

Tous les solvants anhydres (DMF, DMSO, chlorobenzène (CB), orthodichlorobenzène (o-DCB), toluène (TL), o-xylène, acétate d'éthyle (AE) et éther diéthylique (ED), tous à 99,8 %) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich. C'est également le cas pour les précurseurs solides suivants : PbCl_2 (99,99 %), PbBr_2 (99,99 %), CsI (99,99 %), PTAA et BCP. Le PbI_2 (99,99 %) a été acheté auprès de TCI, la MAI auprès de Lumtec (pour la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ dans la structure de type P-I-N) et auprès de Greatcell Solar Materials (pour la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ dans la structure de type N-I-P) et la FAI auprès de Greatcell Solar Materials. Le PEDOT:PSS et les nanoparticules de SnO_2 sont des solutions commerciales provenant respectivement, de Heraeus (Clevios P-VPAI-4083) et de Avantama (-N30). Le TFB et le PC_{60}BM sont sous forme solide et proviennent respectivement de American Dye Source (ADS259BE) et de Lisicon (PV-A600). La cible d'ITO est fournie par JX Nippon Mining & Metals et les métaux (or et argent) ont été achetés auprès de Neyco.

B.1.3. Pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$

La solution de précurseurs en pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ a été formulée en BAG en mélangeant les précurseurs MAI (en solution) et PbCl_2 (en poudre) à 3:1 molaire dans du DMF (concentration à $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ en plomb) et laissée agitée 4 h à température ambiante avant son utilisation. La solution de MAI a, quant elle, été préalablement réalisée en BAG (concentration à $4,84 \text{ mol.L}^{-1}$ dans du DMF) et agitée pendant au moins 3 h à température ambiante.

B.1.3.1. Structure de type N-I-P

ETL. Le np- SnO_2 (solution commerciale à 2,5 % en masse, soit $20,7 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans un mélange de butan-1-ol et butan-2-ol, 1:1 en masse) a été déposé à température ambiante en BAG par enduction centrifuge ($40 \text{ s} / 4000 \text{ rpm} / 1200 \text{ rpm.s}^{-1}$) avec un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ en PP w/GMF. La couche a ensuite été immédiatement séchée à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 min. Lorsque la campagne de dépôt a été effectuée, tous les échantillons ont subi un recuit à $220 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 min à l'air, puis sont de nouveau réintroduits en BAG.

Couche pérovskite. Puis, la couche pérovskite a été déposée par enduction centrifuge à température ambiante ($40 \text{ s} / 4000 \text{ rpm} / 1200 \text{ rpm.s}^{-1}$) avec un filtre à $0,45 \mu\text{m}$ en PTFE (la solution de précurseurs en pérovskite a été étalée sur l'intégralité du substrat avant de lancer le programme d'enduction centrifuge). La couche a été immédiatement recuite en BAG pendant 35 min sur une plaque chauffante préchauffée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

HTL. Lorsque tous les recuits sont terminés, le PTAA (solution de 10 mg.mL^{-1} dans le CB préalablement laissée agitée une nuit à température ambiante avant utilisation) a été déposé à température ambiante en BAG par enduction centrifuge

(40 s / 1500 rpm / 375 rpm.s⁻¹, puis 30 s / 2000 rpm / 200 rpm.s⁻¹) avec un filtre à 0,45 µm en PTFE. Aucun recuit s'en est suivi. Pour la prise des contacts du côté type N, un nettoyage au coton-tige imbibé d'o-DCB a été utilisé sur quelques millimètres.

Electrode. Dans le cas de la confection de cellules opaques, les échantillons ont été sortis de la BAG pour être placés dans un bâti d'évaporation (RIBER) afin de déposer 100 nm d'or par évaporation thermique à une pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar (une nuit de pompage) et à une vitesse de 4 Å.s⁻¹. Dans le cas de la confection de cellules ST, les échantillons ont été sortis de la BAG après la fin des dépôts du PTAA pour effectuer le dépôt de la couche d'ITO par pulvérisation cathodique à basse température (25-30 °C) selon la recette A (puissance > 2000 W, vitesse du plateau support > 3 mm.s⁻¹ et ratio des débits d'argon et d'oxygène de 57,1). L'or a ensuite été déposé comme explicité précédemment avec un masque d'évaporation approprié pour obtenir un contact métallique ajouré.

B.1.3.2. Structure de type P-I-N

HTL. Le PTAA (solution à 10 mg.mL⁻¹ dans le TL et laissée agitée 1 h à température ambiante avant son utilisation) a été déposé à température ambiante en BAG par enduction centrifuge (40 s / 2000 rpm / 667 rpm.s⁻¹) avec un filtre à 0,45 µm en PTFE. La couche a ensuite été immédiatement recuite pendant 10 min sur une plaque chauffante préchauffée à 110 °C. Les échantillons ont été stockés en BAG pendant une nuit avant de déposer la couche active. Dans le cadre de certaines études, des échantillons ont été sortis de la BAG afin de traiter la surface de la couche de PTAA à l'UV-O₃ pendant 5 ou 15 min juste avant d'effectuer le dépôt de la couche pérovskite.

Couche pérovskite. Cette dernière a alors été déposée à température ambiante par enduction centrifuge (40 s / 4000 rpm / 1200 rpm.s⁻¹) avec un filtre à 0,45 µm en PTFE (la solution de précurseurs en pérovskite a été étalée sur l'intégralité du substrat avant de lancer le programme d'enduction centrifuge). La couche a été immédiatement recuite en BAG pendant 25, 30, 35, 45 ou 60 min (optimum à 30 min) sur une plaque chauffante préchauffée à 100 °C. Lorsque le dernier recuit est terminé, les échantillons sont laissés refroidis au moins 30 min en BAG à température ambiante avant de débiter le dépôt de l'ETL.

ETL. Ensuite, pour cette couche, deux matériaux ont été utilisés indépendamment : le PC₆₀BM et le SnO₂. La solution de PC₆₀BM (20 mg.mL⁻¹ dans le CB), laissée agitée une nuit à 65 °C et refroidie à température ambiante 1 h avant son utilisation, a été utilisée pour déposer en BAG par enduction centrifuge (60 s / 1500 rpm / 750 rpm.s⁻¹, puis 2 s / 2000 rpm / 50 rpm.s⁻¹) la couche de PC₆₀BM avec un filtre à 0,45 µm en PTFE. Quant au SnO₂, dont la solution commerciale a été préalablement filtrée par du PP w/GMF à 0,45 µm, ce dernier a été déposé par enduction centrifuge dynamique (40 s / 2000 rpm) à l'aide d'une pipette électronique contenant un volume utile de 50 µl de SnO₂ qui a été éjecté à 2-3 cm de l'échantillon et avec un angle d'incidence compris approximativement entre 75 et 90° par rapport à l'horizontale. Pour la prise des

contacts du côté type P, un nettoyage au coton-tige imbibé d'o-DCB a été utilisé sur quelques millimètres afin d'éliminer le PC₆₀BM localement. Dans le cas du SnO₂, le même nettoyage a été réalisé mais avec un coton-tige imbibé de butan-2-ol.

Electrode. Dans le cas de la confection de cellules opaques, les échantillons ont été sortis de la BAG pour être placés dans un bâti d'évaporation (RIBER) afin de déposer 100 nm d'argent par évaporation thermique à une pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar (une nuit de pompage) et à une vitesse de 2 Å.s⁻¹. Dans le cas de la confection de cellules ST, les échantillons ont été sortis de la BAG après la fin des dépôts de np-SnO₂ pour effectuer le dépôt de la couche d'ITO par pulvérisation cathodique à basse température (25-30 °C) selon la recette A (puissance > 2000 W, vitesse du plateau support > 3 mm.s⁻¹ et ratio des débits d'argon et d'oxygène de 57,1). L'argent a ensuite été déposé comme explicité précédemment avec un masque d'évaporation approprié pour obtenir un contact métallique ajouré.

B.1.4. Pérovskite FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃

La solution de précurseurs en pérovskite FA_yCs_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)₃ a été synthétisée en BAG en mélangeant les précurseurs PbI₂, PbBr₂, FAI et CsI dans un mélange de DMF et DMSO. Les fractions molaires x et y sont respectivement 0,06 et 0,12 et sont déduites des quantités de précurseurs introduites. Il s'agit donc de valeurs théoriques et non expérimentales. Cette solution de précurseurs en pérovskite a été réalisée dans deux concentrations en plomb pour les besoins de la thèse (soit 0,89 et 1,15 mol.L⁻¹) et à partir des trois solutions intermédiaires suivantes :

- une solution de pérovskite FAPbI₃ préparée à partir de FAI:PbI₂ à 1,05:1 en molaire dans du DMF:DMSO à 4:1 en volume (concentration en plomb à 0,89 ou 1,15 mol.L⁻¹) ; la non-stœchiométrie semble être plus favorable d'un point de vue expérimental,
- une solution de PbBr₂ dans un mélange de DMF:DMSO à 4:1 en volume (concentration en plomb à 0,89 ou 1,15 mol.L⁻¹),
- et une solution de CsI dans uniquement du DMSO (concentration en soluté fixe à 1,5 mol.L⁻¹)

La solution de CsI a été préparée en BAG et laissée agitée à température ambiante. Elle peut être réutilisée plusieurs fois jusqu'à un mois. Les solutions de FAPbI₃ et de PbBr₂ ont été préparées la veille en BAG et laissées agitées à 40 °C pendant une nuit avant de les mélanger dans les proportions adéquates afin de former la solution de précurseurs en pérovskite FA_yCs_{1-y}Pb(I_{1-x}Br_x)₃ souhaitée. Le mélange de ces trois solutions est réalisé 30 min avant le début du premier dépôt de la couche pérovskite.

B.1.4.1. Structure de type P-I-N

HTL. Trois matériaux de type P ont été employés pour confectionner des cellules pérovskites dans la structure de type P-I-N : PTAA, TFB et PEDOT:PSS.

PTAA. Le PTAA a été déposé à partir d'une solution à 10 mg.mL^{-1} dans le TL et laissée agitée 1 h à température ambiante avant son utilisation (5 et 2 mg.mL^{-1} ont également été testés dans le cas d'une campagne d'étude). La couche a été réalisée à température ambiante en BAG par enduction centrifuge ($40 \text{ s} / 2000 \text{ rpm} / 667 \text{ rpm.s}^{-1}$) avec un filtre à $0,45 \mu\text{m}$ en PTFE et a ensuite été immédiatement recuite pendant 10 min sur une plaque chauffante préchauffée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons ont été stockés en BAG pendant une nuit avant de déposer la couche active.

TFB. Le TFB a été déposé à partir d'une solution à $0,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans l'o-xylène et laissée agitée une nuit à température ambiante avant son utilisation. La couche a été réalisée à température ambiante en BAG par enduction centrifuge ($15 \text{ s} / 5000 \text{ rpm} / 500 \text{ rpm.s}^{-1}$) sans filtre et a ensuite été immédiatement recuite pendant 10 min sur une plaque chauffante préchauffée à $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons ont été stockés en BAG pendant un peu plus de 30 min avant de démarrer les dépôts de la couche active.

PEDOT:PSS. Le PEDOT:PSS a été déposé à partir d'une solution commerciale utilisée telle quelle après qu'elle ait été laissée réchauffée plus de 3 h à température ambiante (car stockée au réfrigérateur). La couche a été réalisée à température ambiante à l'air par enduction centrifuge ($23 \text{ s} / 3000 \text{ rpm} / 429 \text{ rpm.s}^{-1}$, puis $25 \text{ s} / 4000 \text{ rpm} / 800 \text{ rpm.s}^{-1}$) avec un filtre à $0,45 \mu\text{m}$ en GMF w/GMF. Ces dépôts terminés, les échantillons ont été placés en étuve pour un recuit thermique à l'air ambiant de 60 min à $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces échantillons ont ensuite été stockés en BAG sous vide pendant une nuit avant le dépôt de la couche active.

Couche pérovskite. Peu avant le dépôt de la couche pérovskite mixte, un traitement de surface a été réalisé par imprégnation au DMF de la couche sous-jacente hydrophobe (PTAA et TFB). Dans le cas du PTAA, l'imprégnation au DMF (préalablement filtrée par du PTFE à $0,45 \mu\text{m}$) a été réalisée par enduction centrifuge ($20 \text{ s} / 5000 \text{ rpm} / 2500 \text{ rpm.s}^{-1}$) avec un volume utile d'environ $100 \mu\text{l}$. Dans le cas du TFB, elle a été réalisée manuellement à l'aide d'un coton-tige préalablement imbibé de DMF. Aucun traitement n'a été employé dans le cas du PEDOT:PSS. La solution de précurseurs en pérovskite a alors été étalée sur l'HTL immédiatement après la fin du traitement de surface (le cas échéant) sur l'intégralité de la couche avant le dépôt par enduction centrifuge en BAG à température ambiante ($10 \text{ s} / 1000 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm.s}^{-1}$, puis $\text{XX s} / 6000 \text{ rpm} / 4000 \text{ rpm.s}^{-1}$, où $\text{XX} \in \{10, 20, 30, 40, 50, 60, 80\}$ pour les besoins de ces travaux de thèse ; 20 et 40 s ont été les durées les plus employées). Un anti-solvant a été employé à 5 s de la fin de la seconde étape du programme d'enduction centrifuge afin de faire nucléer la pérovskite. Différents anti-solvants anhydres ont été testés, à savoir le CB, l'AE, l'IPA et l'ED ; le deuxième étant celui qui a été le plus employé

durant cette thèse. L'anti-solvant a été éjecté au centre de l'échantillon à l'aide d'une pipette électronique contenant un volume utile de 150 μl et préalablement filtré par du PTFE à 0,45 μm . Ce volume a alors été éjecté à 2-3 cm de l'échantillon et avec un angle d'incidence compris approximativement entre 75 et 90° par rapport à l'horizontale. Après la fin du programme d'enduction centrifuge, la couche pérovskite a été laissée séchée en BAG à température ambiante pendant 0, 5, 10, 15, 20, 30 ou 45 min, en fonction de l'étude considérée, avant de procéder au recuit thermique (1 h sur une plaque chauffante classique préchauffée à 100, 90, 80 ou 70 °C en fonction de l'étude considérée).

ETL. Sauf mention contraire, l'interface de type N a systématiquement été une couche de PC₆₀BM suivie, soit d'une couche de BCP, soit d'une couche de np-SnO₂.

PC₆₀BM. Le PC₆₀BM a été déposé à partir d'une solution de PC₆₀BM concentrée à 20, 15, 10 ou 5 mg.mL⁻¹ dans le CB en fonction de l'étude (typiquement, 20 mg.mL⁻¹ a été utilisé vers le début de la thèse et 10 mg.mL⁻¹ vers la fin de la thèse). La solution a été laissée agitée pendant au moins 3 h à 65 °C en BAG puis refroidie à température ambiante 1 h avant utilisation. Le dépôt a été effectué à température ambiante en BAG par enduction centrifuge (60 s / 1500 rpm / 750 rpm.s⁻¹) avec un filtre à 0,45 μm en PTFE. Aucun recuit thermique a été appliqué après la fin du dépôt. Les échantillons ont ensuite été sortis de la BAG pour déposer la BCP, ou laissés en BAG pour déposer le np-SnO₂.

BCP. La BCP a ensuite été déposée par évaporation thermique à une pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar (une nuit de pompage), et à une vitesse inférieure à 0,1 Å.s⁻¹ pour atteindre une épaisseur d'environ 6 à 7 nm.

SnO₂. Le np-SnO₂ a été déposé par enduction centrifuge dynamique (40 s / X000 rpm, où X \in {1, 2, 3, 4} en fonction de l'étude) à l'aide d'une pipette électronique contenant un volume utile de 50 μl de la solution commerciale en SnO₂ qui a été préalablement filtrée par du PP w/GMF à 0,45 μm . Ce volume a alors été éjecté à 2-3 cm de l'échantillon et avec un angle d'incidence entre environ 75 et 90° par rapport à l'horizontale.

Pour la prise des contacts du côté de type N avec la bicouche PC₆₀BM / BCP, un nettoyage au coton-tige imbibé d'o-DCB a été utilisé sur quelques millimètres afin d'éliminer localement le PC₆₀BM et ce, avant le dépôt de la couche de BCP. Avec la bicouche PC₆₀BM / SnO₂, un double nettoyage a été réalisé : le SnO₂ par du butan-2-ol puis le PC₆₀BM par de l'o-DCB.

Electrode. Dans le cas de la confection de cellules opaques avec la couche de BCP, le bâti d'évaporation (RIBER) a été ventilé à pression ambiante afin de changer le creuset de BCP par un creuset d'argent. Il a donc été de nouveau mis sous vide afin de déposer 100 nm d'argent par évaporation thermique à une pression de l'ordre de 10⁻⁵ mbar (2,5 h de pompage) et à une vitesse de 2 Å.s⁻¹. S'il s'agit d'une couche de np-SnO₂ à la place de la BCP, les échantillons ont alors été sortis de la BAG pour être placés dans le bâti d'évaporation afin de déposer 100 nm d'argent par évaporation thermique à une pression de l'ordre de 10⁻⁶ mbar (une nuit de pompage) et à une vitesse

de $2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas de la confection de cellules ST, les échantillons ont été sortis de la BAG après la fin des dépôts de np-SnO₂ pour effectuer le dépôt de la couche d'ITO par pulvérisation cathodique à basse température (25-30 °C) selon, soit la recette A (puissance > 2000 W, vitesse du plateau support > 3 mm.s⁻¹ et ratio des débits d'argon et d'oxygène de 57,1), soit la recette B (puissance < 2000 W, vitesse du plateau support < 3 mm.s⁻¹ et ratio des débits d'argon et d'oxygène de 63,0). L'argent a ensuite été déposé comme explicité précédemment (après une nuit de pompage) avec un masque d'évaporation approprié pour obtenir un contact métallique ajouré.

B.2. Techniques de caractérisation

Lors d'une campagne de caractérisation des échantillons (en demi-cellules), ces derniers ont typiquement suivi l'ordre suivant : la spectrophotométrie UV-visible, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie de fluorescence, la microscopie optique, la profilométrie et la microscopie électronique à balayage (le cas échéant). L'ellipsométrie et les mesures quatre pointes ont permis ici afin d'évaluer respectivement l'épaisseur et la résistance carrée des couches d'ITO pulvérisé. Les acquisitions J-V ont, quant à elles, été réalisées sur des échantillons en cellules PV complètes.

B.2.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les caractérisations optiques dans l'UV-visible ont été réalisées à l'air ambiant avec un spectrophotomètre de Shimadzu modèle UV-2600. Deux sources lumineuses et deux détecteurs sont utilisés : une lampe au deutérium et un à l'iodure de tungstène, un tube photomultiplicateur et une photodiode en silicium. Le changement de lampe s'opère à 323 nm et le changement de détecteur s'opère à 830 nm. Les caractérisations sont effectuées entre 200 et 1200 nm à la vitesse « moyenne » proposée par l'équipement (pas de 0,5 nm) en utilisant la sphère d'intégration. Deux principaux modes ont été utilisés : la transmittance (ou l'absorbance) et la réflectance. Pour la transmittance, le blanc est effectué à l'air sans échantillon ; lors de la mesure, le faisceau lumineux correspondant à la référence traverse uniquement de l'air et celui correspondant à l'échantillon traverse l'échantillon (voir **Figure 14a**). Pour la réflectance, le blanc est effectué à l'air avec un miroir d'aluminium (100 nm sur verre) et l'angle de réflexion est de 8° ; lors de la mesure, le faisceau lumineux correspondant à la référence est réfléchi par l'échantillon scotché à un support noir opaque et celui correspondant à l'échantillon traverse uniquement de l'air (voir **Figure 14b**). La réflectance nommée « bruit de fond » correspond à la réflectance du support noir opaque seul.

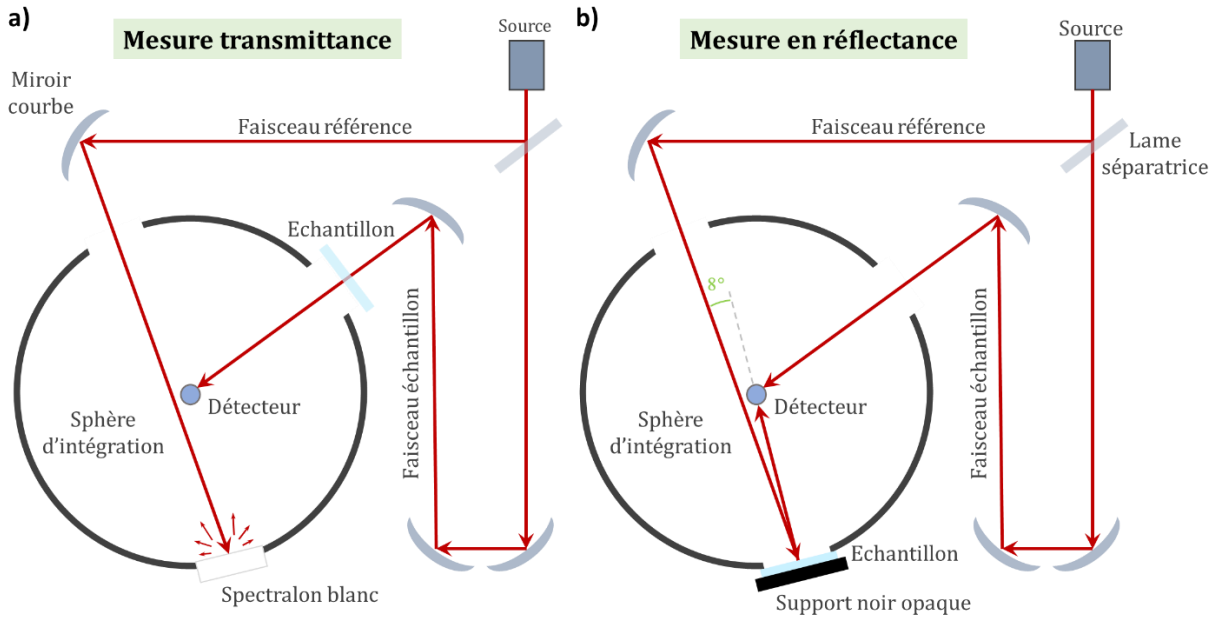


Figure 14 : Schémas de la configuration spatiale du spectrophotomètre UV-visible et de son principe de fonctionnement en mode (a) transmittance et (b) réflectance.

Concernant les analyses selon la méthode de Tauc, les spectres d'absorbance ont été traités selon l'équation suivante [361] :

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

de sorte que l'axe des abscisses corresponde à $h\nu$ (eV) et l'axe des ordonnées corresponde à $(\alpha h\nu)^n$, où h est la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), ν (s^{-1}) est la fréquence d'un photon, α (m^{-1}) est le coefficient d'absorption de l'échantillon, β ($\text{eV}^{n-1} \cdot \text{m}^{-n}$) est un coefficient caractéristique du pied de bande de la transition énergétique et n est un coefficient dépendant du mode de transition, c'est-à-dire de la nature de l'énergie de la bande interdite du matériau E_g (eV) qui est généralement assimilé à une bande interdite directe pour les matériaux pérovskites [121] ($n = 2$). Le coefficient d'absorption a été obtenu à l'aide de l'absorbance A (-) et de l'épaisseur de la couche active e (m) selon : $\alpha = \ln(10) * A/e$. Avant d'appliquer cette méthode, l'absorbance de l'échantillon a été corrigée en lui soustrayant l'absorbance du substrat (typiquement, Verre / ITO / HTL ou ETL). La régression linéaire de la transition énergétique considérée a été effectuée sous Excel (fonction « DROITEREG ») sur la gamme spectrale correspondant au saut d'absorption en question.

B.2.2. Spectrophotométrie de fluorescence

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été obtenus à l'air ambiant dans le noir à l'aide d'un spectrophotomètre de Hitachi modèle F-4500 FL avec une lampe xénon et un jeu de deux filtres optiques : un passe-bas à 575 nm en amont et un

passé-haut à 600 nm en aval pour supprimer les harmoniques en 2λ et les artéfacts optiques liés à l'équipement (voir le schéma en **Figure 15a**). Le principe de fonctionnement repose sur l'excitation radiative d'un échantillon, qui émet alors en retour un spectre d'émission par luminescence caractéristique des matériaux semi-conducteurs présents dans cet échantillon. Lors des mesures, le mode émission et le mode luminescence ont été sélectionnés. L'intervalle de longueur d'onde balayé a été de 600 à 900 nm à une vitesse de $1200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, avec un retard de 0 sec, une fente d'émission de 10,0 nm, une fente de réception de 40,0 nm et une tension des tubes photomultiplicateurs de 400 V. Ces caractérisations ont été effectuées en décochant les options « spectre corrigé » et « contrôle de l'obturateur ». En ce qui concerne les longueurs d'onde d'excitation, deux ont été principalement utilisées : celle à 550 nm pour la $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (de manière arbitraire dans un premier temps) et celle à 467 nm pour la FACsPbIBr (longueur d'onde maximisant le signal détecté ; voir **Figure 15b**).

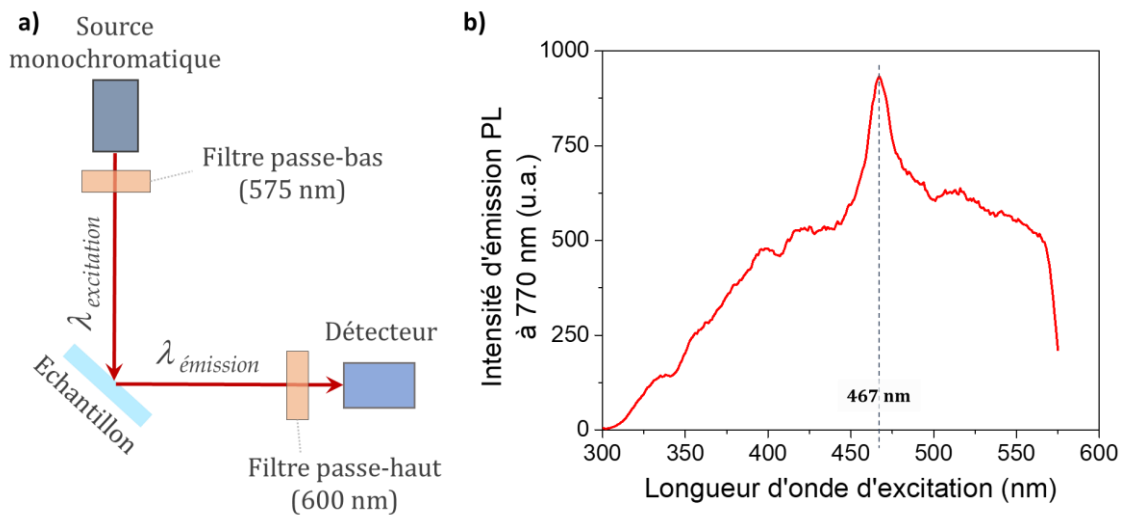


Figure 15 : (a) Schéma de la configuration adoptée lors d'une mesure d'un spectre PL classique et (b) intensité de la PL émise à la longueur d'onde de 770 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation incidente.

B.2.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide de deux équipements distincts. Un premier équipement a été utilisé dans le cas de l'étude avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et un second équipement dans le cas de l'étude avec la pérovskite FACsPbIBr . Les deux reposent en revanche sur le même principe de fonctionnement. Un tube à rayons X génère un faisceau de rayons X dirigé vers l'échantillon avec un angle θ . Ce faisceau est ensuite diffracté par les plans cristallins des différentes structures cristallines présentes dans cet échantillon. Ceux-ci sont orientés dans le plan de diffraction selon l'équation de Bragg, voir équation (3) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = p\lambda \quad (3)$$

Où d_{hkl} (nm) est la distance interréticulaire du plan (hkl), θ ($^\circ$) l'angle de diffraction, p (-) est l'ordre de diffraction et λ (nm) est la longueur d'onde des rayons X incidents. L'intensité de la diffraction est enfin mesurée par un détecteur qui est positionné à un angle 2θ comme illustré en **Figure 16**.

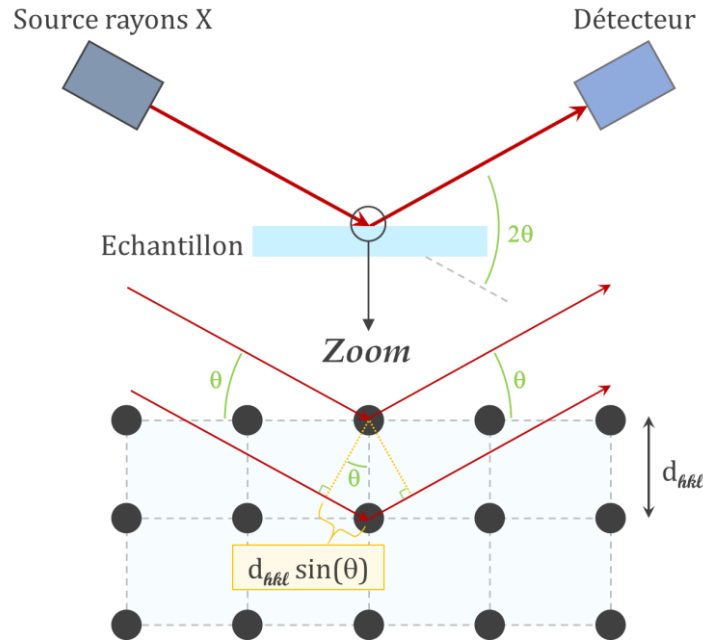


Figure 16 : Schéma du principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X.

Dans le cas de l'étude avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, les diffractogrammes ont été acquis à l'air ambiant, sous illumination et à température ambiante à l'aide d'un Générateur INEL XRG-3000 équipé d'une source de rayons X au cobalt ($K_\alpha = 0,178901$ nm) couplé à un détecteur courbe INEL CPS 120 sur une plage angulaire en 2θ de 120° et de résolution théorique de $0,29^\circ$. Chaque diffractogramme est obtenu pendant 1 h 30 min d'acquisition par réflexion avec un angle de 8° et une ouverture des fentes de 1 mm et 5 mm, respectivement, en position verticale et horizontale. La calibration de l'appareil est réalisée avec un échantillon de Y_2O_3 lorsque l'équipement n'a pas été utilisé pendant une période supérieure à 100 h.

Dans le cas de la pérovskite FACsPbIBr , les acquisitions ont été menées à l'air ambiant dans le noir et à température ambiante à l'aide d'un appareil Malvern PANalytical modèle Aeris aussi équipé d'une source de rayons X au cobalt. Le détecteur est un PIXcel1D-Medipix3 utilisé selon le mode de détection par balayage linéaire (1D) avec une longueur active de $5,542^\circ$ en 2θ . La fente divergente est de $\frac{1}{2}^\circ$, le masque du faisceau de 23 mm et l'angle d'ouverture de $0,04$ rad. L'acquisition est effectuée avec une rotation du substrat de 60 rpm, sur une plage angulaire de 10 à 80° en 2θ , avec un pas de $0,0435^\circ$ et pour un temps de pose de 47 s (temps total d'environ 6 min et 30 s). Dans ce second cas, la calibration a été effectuée après acquisition en ajustant les pics de diffraction correspondant à la couche d'ITO commercial par rapport à une référence

d'ITO (03-065-3170, tabulée dans les bases de « International Centre for Diffraction Data ») via l'équation suivante :

$$\Delta(2\theta) = -2 \cos(\theta) \frac{h}{R} \quad (4)$$

Où, $\Delta(2\theta)$ est la correction à appliquer au diffractogramme à l'angle θ et R est le rayon du goniomètre dépendant de l'équipement employé. Cette équation corrige le décalage angulaire dans le signal mesuré lié à la différence de hauteur h entre la face supérieure de l'échantillon où se déroule la diffraction et le plan de diffraction situé dans les conditions de Bragg. Les diffractogrammes ont été convertis pour être représentés dans la base du cuivre ($K_{\alpha} = 0,1540598$ nm) en utilisant l'équation de Bragg.

Pour quantifier les variations des phases cristallines présentes dans la couche active, des ajustements des diffractogrammes ont été réalisés à l'aide du logiciel OriginPro 9 et de sa fonction « Multiple peak fit ». Une ligne de base a ainsi été manuellement définie (connexion des points avec « spline ») et les pics de diffraction ont également été répertoriés manuellement et ce, sur chacun des diffractogrammes analysés. Ces pics ont été ajustés automatiquement par des courbes de Gauss. Les données générées, notamment les aires et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction, ont été analysées et présentées dans le corps de ce mémoire.

B.2.4. Profilométrie

Les épaisseurs de chaque couche sont mesurées (à l'air) avec un profilomètre KLA Tencor modèle D500 de ScienTec après avoir effectué une rayure de l'échantillon au scalpel. Au total, neuf profils sur trois rayures différentes ont été réalisés à différents endroits des échantillons. Dans le cas de la superposition de plusieurs couches, l'épaisseur de la $n^{\text{ième}}$ couche a été calculée en soustrayant l'épaisseur totale des $n-1$ couches à celle des n autres couches. La gamme de $10 \mu\text{m}$ a été la gamme de mesure utilisée avec cet équipement, avec une vitesse de $0,05 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une force équivalente à 1 mg . Enfin, à chaque allumage du logiciel, une calibration a été systématiquement effectuée à l'aide d'une hauteur certifiée de $942,5 \pm 5,3 \text{ nm}$.

B.2.5. Microscope optique

Les images obtenues par microscopie optique ont été acquises à l'air ambiant à l'aide d'un microscope Leica DMLM et une caméra Leica DFC420 en transmission et réflexion (en fonction de la photo capturée) avec différents grossissements x5, x10, x20 et x50. La plupart des photos présentées dans ce mémoire ont été essentiellement obtenues avec un grossissement x10. Le traitement des images pour la détermination de

la superficie des trous a été réalisé avec le logiciel ImageJ (images mises en nuances de gris, puis application d'un seuil de séparation noir / blanc, et binarisation de l'image).

B.2.6. Microscope électronique à balayage

Les clichés issus du microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires ont été obtenus avec un appareil Ultra 55 Zeiss situé au sein de la plateforme CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) à Grenoble dans le cas de la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et obtenus avec un appareil Nova NanoSEM 630 de FEI Company dans le cas de la pérovskite FACsPbIBr . Les conditions d'acquisition sont : une métallisation par du carbone, une distance de travail d'environ 8 mm et une tension de 3 kV pour le premier MEB, et aucune métallisation, une distance de travail d'environ 5 mm et une tension de 7 kV pour le second MEB.

B.2.7. Imagerie de photoluminescence

Les caractérisations spatiales en PL ont été réalisées à l'air ambiant dans le noir avec l'appareil LumiSolarCell de Greateyes équipé d'une source lumineuse verte (523 nm) générée par des diodes électroluminescentes ainsi que d'une caméra GE 1024 1024 BI MID. Typiquement, l'intensité appliquée lors d'une acquisition est de 4500 mA pour un temps d'intégration de 250 ms et un délai de 1 ms. Ces valeurs sont sujet à modification afin d'éviter de potentielles saturation de l'image finale dépendant de l'échantillon et des matériaux employés. Ces acquisitions ont été effectuées notamment pour évaluer l'homogénéité spatiale en PL des échantillons d'un point de vue qualitatif.

B.2.8. Sonde de Kelvin

Les travaux de sortie ont été mesurés à l'air ambiant dans le noir à l'aide d'une sonde de Kelvin (SKP) KP Technology équipée d'une unité de contrôle digital et contrôlée avec le logiciel *Kelvin probe measurement system version DELTA*. Le principe repose sur la mesure d'une différence de potentiel qui résulte des différences de travaux de sortie entre la pointe de l'équipement et l'échantillon lorsque ces deux matériaux sont proches l'un de l'autre (sans être en contact), comme l'illustre le schéma en **Figure 17**. Lors de l'acquisition, la pointe oscille à une fréquence de 96 Hz, d'amplitude 38 V, avec une force électromotrice de ± 7 V et une sonde de déclenchement de 114 coups. Un gradient de force électrostatique défini à 300 N.m^{-1} a été prédéfini afin d'opérer dans les mêmes conditions de mesure d'un échantillon à l'autre (*i.e.* à la même distance d). Le travail de sortie de la pointe de l'équipement est au préalable déterminé grâce à une référence d'or de 100 nm (évaporée la veille et stockée sous vide pendant une nuit avant

le début d'une campagne de mesures), permettant ensuite de remonter au travail de sortie de l'échantillon selon les équations suivantes :

$$U_{ddp_échant.} = V_{échant.} - V_{pointe} \text{ ou } qU_{ddp_échant.} = \phi_{échant.} - \phi_{pointe} \quad (5)$$

$$\phi_{pointe} = \phi_{Au} - qU_{ddp_Au} \quad (6)$$

$$\phi_{échant.} = \phi_{pointe} + qU_{ddp_échant.} \quad (7)$$

Où, $U_{ddp_échant.}$, U_{ddp_Au} (V) sont respectivement les différences de potentiel mesurées pour un échantillon et pour la référence d'or et où ϕ_{pointe} , $\phi_{échant.}$ et ϕ_{Au} (eV) sont respectivement les travaux de sortie de la pointe, d'un échantillon et de la référence d'or.

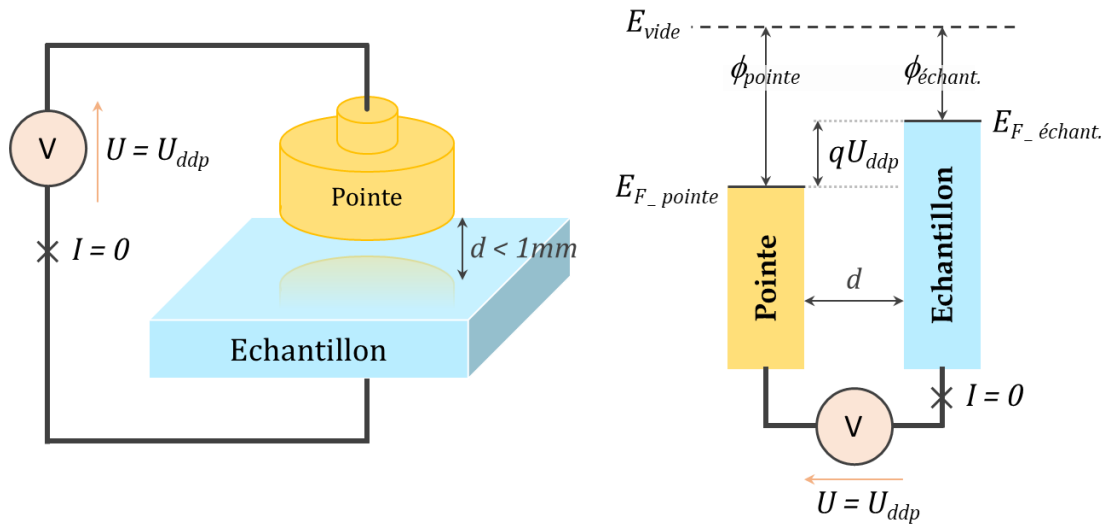


Figure 17 : Schéma du principe de fonctionnement de la sonde de Kelvin (E_F est à l'énergie de Fermi).

Lors des acquisitions de la référence d'or, 100 mesures successives ont été effectuées en trois points différents de la couche et ce, avant et après la campagne de mesures de l'ensemble des échantillons. Une moyenne et un écart-type ont ensuite été calculés à partir de ces six fois cent mesures successives et dont la moyenne a été attribuée à -4,7 eV pour l'or à l'air [362]. Les échantillons avec la pérovskite ont été mesurés quant à eux en un seul endroit avec 300 mesures successives afin d'atteindre un plateau de stabilisation. La connexion des échantillons avec le support de l'équipement a été assurée par du scotch cuivre.

B.2.9. Mesures quatre pointes

Les résistances carrées R_{\square} (Ω/\square) des couches d'ITO pulvérisées sur verre ($25 \times 25 \text{ mm}^2$) ont été mesurées à l'air ambiant par la méthode des quatre pointes à l'aide d'un appareil Resistage RG-120 de NAPSON Corporation raccordé au module de contrôle d'un boîtier RT-3000 de NAPSON Corporation. Les pointes de mesure (quatre pointes alignées) proviennent de la société Jandel Engineering. Le principe repose typiquement

sur l'application d'un courant entre les deux pointes externes et la mesure d'une tension entre les deux pointes internes (voir **Figure 18**), ce qui permet de s'affranchir de la contribution des résistances de contact entre les pointes et l'échantillon. Les pointes ont été maintenues en contact au centre de l'échantillon avec une masse de 250 mg. Elles sont alignées, équidistantes de 1 mm et loin des bords du substrat conduisant ainsi à la relation suivante [363] :

$$R_{\square} = 2\pi F \left(\frac{U}{I} \right) \approx \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{U}{I} \right) \quad (8)$$

Où U (V) est la tension mesurée, I (A) est le courant électrique mesuré et F (-) est un ensemble de facteurs correctifs prenant en compte la géométrie des pointes, leur position par rapport aux bords du substrat, l'épaisseur de la couche et la température de l'échantillon. Deux mesures par échantillons ont été effectuées de cette manière perpendiculairement l'une de l'autre.

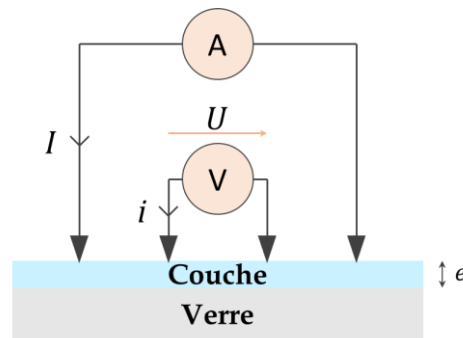


Figure 18 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure quatre pointes.

B.2.10. Ellipsométrie

Les épaisseurs d'ITO déposées par pulvérisation ont été évaluées à l'air ambiant sur des substrats silicium (« poli optique » en face avant selon (100) et texturé en face arrière) par ellipsométrie *via* l'appareil Horiba Jobin-Yvon UVisuel dont la source lumineuse est une lampe au Xénon. Le principe repose sur l'analyse des changements de polarisation du rayonnement monochromatique incident (balayé sur une gamme spectrale donnée) après réflexion sur l'échantillon (voir **Figure 19**). Les acquisitions ont été effectuées sur la gamme énergétique comprise entre 1,5 et 4,7 eV et avec un angle de 70°. Les données générées ont été analysées par un modèle de Tauc-Lorentz-Drude adapté pour la nature de la couche caractérisée [364]. Ce modèle comprend une couche inférieure de substrat silicium, une couche dense du matériau en question et une couche supérieure de rugosité (air + matériau) et a été utilisé tel quel par l'intermédiaire du logiciel *Delta Psi 2*.

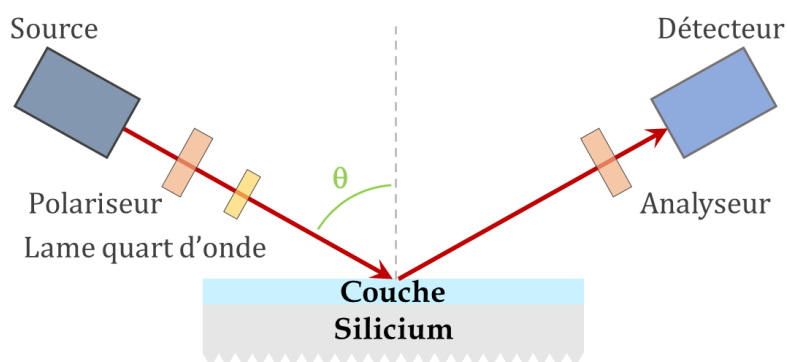


Figure 19 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure par ellipsométrie.

B.2.11. Centrifugeuse

La centrifugation de la solution de nanoparticules de SnO_2 a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse Sigma 3-30 KHS et de fioles en polycarbonate. La vitesse de rotation était de 12 000 rpm pendant une durée de 30 min. Le surnageant (solvant plus agent dispersant) est alors séparé des nanoparticules de SnO_2 et a été ensuite délicatement prélevé avec une seringue et stocké dans un flacon avant utilisation par induction centrifuge ou pour analyse en résonance magnétique nucléaire (RMN).

B.2.12. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Les analyses ont été effectuées en utilisant un spectromètre Bruker Avance III/Ultrashield Plus 400 MHz équipé d'une sonde PABBO à bande large de 5 mm. Le spectre du proton ^1H a été généré en utilisant du méthanol deutéré (CD_3OD) comme solvant et a été calibré avec du tétraméthylsilane comme référence. 640 scans ont été collectés et le déplacement chimique est exprimé en partie par million (ppm).

B.2.13. Acquisitions « densité de courant - tension » (J-V)

B.2.13.1. Mesures J-V

Les mesures J-V ont été effectuées en BAG à l'aide d'un simulateur solaire Newport Oriel SP94043 couplé à une unité de source et mesure Keithley 2400 et un multiplexeur Agilent 34970A. Le Keithley 2400 balaye la tension avec un pas de 0,1 V (sens croissant ou sens descendant) entre -0,2 et 2,5 V et un temps d'acquisition de 20 ms pour chaque point de mesure. Avant toute acquisition J-V, la lampe du simulateur solaire a été laissée chauffée pendant 30 min. La calibration de la puissance ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) a été systématiquement réalisée à chaque allumage de la lampe avec une

cellule silicium de référence secondaire. Quel que soit le système PV considéré, les mesures avec un balayage des tensions dans le sens décroissant se sont déroulées dans cet ordre : une première mesure dans le noir (boîte noire opaque adaptée pour cette application), puis plusieurs mesures successives sous éclairage et une seconde mesure dans le noir peu après l'arrêt de l'éclairage. Le cas échéant, des mesures sous éclairage avec un balayage des tensions dans le sens croissant ont enfin été effectuées (réalisées en particulier avec la pérovskite mixte). Pour le cas des dispositifs ST, les acquisitions J-V ont d'abord été effectuées avec une illumination côté verre et ensuite côté ITO pulvérisé.

Lors des mesures successives sous éclairage dans le sens décroissant, un mûrissement, plus ou moins important d'une cellule PV à l'autre et dépendant du système PV considéré, a été observé avec en général une stabilisation de l'efficacité des cellules après plusieurs acquisitions. La valeur maximale atteinte lors de ces acquisitions J-V est celle traitée. Cette valeur est ensuite rassemblée avec celles issues des autres cellules d'une même condition pour les calculs de statistiques. Ce sont donc les moyennes et écart-types de ces valeurs maximales qui sont présentées dans ce mémoire. Dans le cas de la structure de type N-I-P avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, les mesures successives (entre 10 et 20) ont été effectuées avec un cyclage automatique, *i.e.* où 1 s sépare chaque acquisition. Dans le cas de la structure de type P-I-N avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, un cyclage manuel était préféré pour permettre des mesures plus espacées dans le temps (quelques dizaines de secondes), moins sollicitant vis-à-vis de la cellule. 10 acquisitions au plus étaient nécessaires pour atteindre un plateau en efficacité. Toutefois, cela s'applique notamment pour les cellules avec du np-SnO_2 comme ETL ; celles avec du PC_{60}BM étaient quant à elles mesurées *via* un cyclage automatique. Dans le cas de la pérovskite FACsPbIBr (en P-I-N), la stabilisation de l'efficacité des cellules était systématiquement effectuée *via* un cyclage manuel avec un espacement entre chaque mesure d'environ 1 min. Il a été remarqué que cet espacement est de préférence à respecter afin de faire mûrir les cellules lorsque notamment le TFB est employé comme HTL. Néanmoins, lorsque l'ITO pulvérisé a été intégré, cet espacement ne semble plus être aussi important, seul un « light soaking » semble suffire. Par ailleurs, l'amplitude de la stabilisation dépendait également des matériaux d'interface utilisés. Généralement, l'utilisation du np-SnO_2 conduit ici à une amplitude de stabilisation plus grande que sans (voir [Annexe A](#)).

B.2.13.2. Paramètres PV

La quantification du rendement des cellules solaires s'appuie sur les caractérisations J-V. Sans illumination, une cellule PV se comporte de manière analogue à une diode classique (courbe en pointillé en **Figure 20a**), et sous illumination, son comportement est modifié de telle sorte qu'un courant photo-généré apparaît qui

translate la courbe J-V selon l'axe des ordonnées, *i.e.* la densité de courant (voir courbe en trait plein en **Figure 19b**).

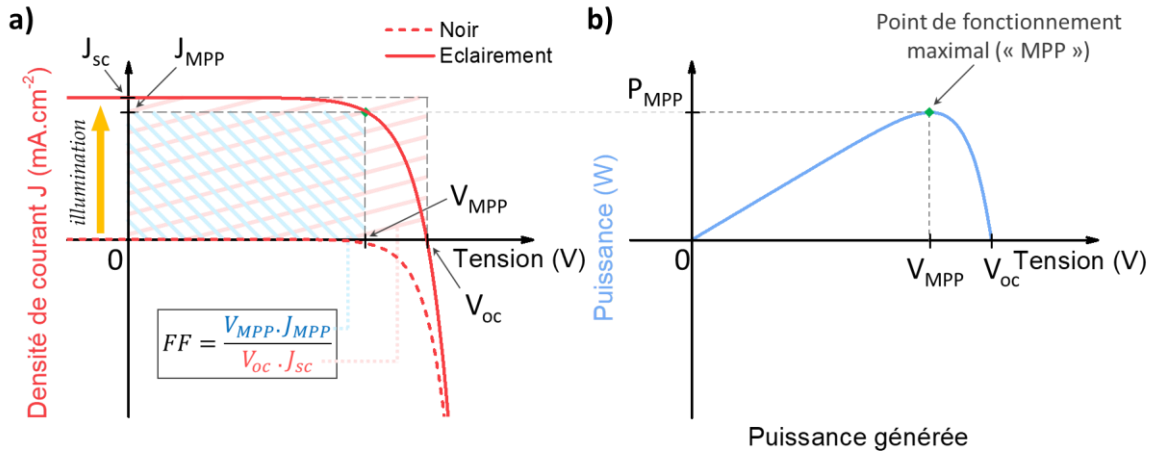


Figure 20 : (a) Représentation typique d'une courbe J-V obtenue dans le noir (courbe en pointillé) et sous éclairage (trait plein) ; et (b) puissance générée correspondant à la cellule PV hypothétique sous éclairage en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule.

Plusieurs paramètres PV remarquables peuvent alors être extraits :

- La densité de courant en court-circuit, J_{sc} (mA.cm⁻²) correspond à la densité de courant que délivrerait la cellule PV sous illumination lorsqu'elle serait soumise à une tension nulle à ses bornes. Cette grandeur est directement liée à la photo-génération. Plus l'intensité du rayonnement lumineux est forte, plus la J_{sc} est grande, car plus de paires d'électron-trou peuvent se former. La J_{sc} dépend donc du spectre lumineux incident (typiquement le spectre solaire AM1.5 et noté $\phi_{AM1.5}$ (photons.m⁻².s⁻².nm⁻¹)) mais également de l'efficacité à convertir un photon en électron et ce pour chaque longueur d'onde (appelé *EQE* pour efficacité quantique externe), comme selon l'équation suivante :

$$J_{sc} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \phi_{AM1.5} d\lambda \quad (9)$$

Où q (1,602.10⁻¹⁹ C) est la charge élémentaire et λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde correspondant à l'intervalle d'absorption de la cellule PV. L'EQE fait intervenir deux critères d'efficacité. Le premier est un critère optique correspondant à la proportion de photons qui ont pu être absorbés au sein de la couche active par rapport à un nombre de photons incidents donnés. Et le second est un critère électrique, correspondant à la proportion d'électrons qui ont pu être collectés aux bornes de la cellule PV par rapport au nombre de ces photons préalablement absorbés. Cette dernière efficacité est également appelée IQE pour efficacité quantique interne ; l'IQE est donc toujours supérieure ou égale à l'EQE.

- La tension en circuit ouvert, V_{oc} (V), correspond à la tension qui serait mesurée aux bornes d'une cellule PV sous éclairage lorsqu'aucun courant électrique macroscopique ne la traverse. Le rayonnement lumineux engendre des paires électrons-trous au sein du dispositif PV comme explicité précédemment conduisant à un déplacement de l'équilibre thermodynamique (séparation du niveau de Fermi E_F en niveaux de quasi-Fermi [192]) qui se manifeste par la génération d'une tension aux bornes de la cellule PV. La V_{oc} dépend principalement du matériau considéré et donc de son énergie de bande interdite E_g . Elle dépend également des recombinaisons non radiatives qui s'opèrent au sein de la cellule. Ces recombinaisons peuvent être de différentes natures telles que les recombinaisons de surface (défauts surfaciques), les recombinaisons Shockley-Read-Hall (impuretés, lacunes, insertions etc.) ou encore les recombinaisons Auger (si la densité de porteurs de charge est très élevée).
- Le facteur de remplissage ou facteur de forme (« fill factor » en anglais), FF (%), correspond au ratio entre la puissance maximale pouvant être atteinte expérimentalement par la cellule PV (voir rectangle hachuré en bleu en **Figure 20a**) et la puissance maximale pouvant être atteinte dans un cas idéal (voir rectangle hachuré en rouge en **Figure 20a**). Celui-ci s'exprime donc sous la forme suivante :

$$FF = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (10)$$

Où V_{MPP} (V) et J_{MPP} (mA.cm^{-2}) (« MPP » pour « maximum power point » en anglais) sont respectivement la tension et la densité de courant pour lesquelles la cellule PV sous illumination délivre sa puissance maximale P_{MPP} (W.m^{-2}) (voir **Figure 20b**). Ce paramètre PV est particulièrement sensible à la qualité du déplacement des charges au sein du système PV, soit les pertes résistives, les « shunts » (courts-circuits ponctuels) et le déséquilibre entre le transport des électrons et des trous [208], [365].

- Le rendement de conversion, PCE (%), (« power conversion efficiency » en anglais) d'une cellule PV est le ratio entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule par rapport à la puissance lumineuse incidente P_{in} (W.m^{-2}), dans les conditions standard de mesure. Ces conditions sont une irradiation de 1000 W.m^{-2} (P_{in}), un spectre lumineux semblable à celui du spectre solaire traversant une masse atmosphérique de 1,5 ($\phi_{AM1.5}$) et une température de la cellule PV de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Le PCE peut donc s'écrire en fonction des trois paramètres PV introduits ci-avant :

$$PCE = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (11)$$

CHAPITRE III.

Cristallisation et mise en œuvre de la couche pérovskite dans la structure de type P-I-N

Dans le cadre de ce chapitre, l'objectif est le développement de dispositifs solaires pérovskites dans la configuration opaque et en particulier dans la structure de type P-I-N. Nous nous concentrerons donc sur la mise en œuvre de la couche active, dite couche pérovskite, lorsque cette dernière est élaborée sur un substrat (verre / ITO commercial) revêtu d'une couche de transport de trous (*i.e.* HTL). Nous aborderons plusieurs paramètres relatifs à la cristallisation et à la croissance de la couche pérovskite. Outre l'objectif de mettre au point des dispositifs maîtrisés et efficaces, l'intérêt est aussi d'apporter une meilleure compréhension de l'influence de ces paramètres sur la formation de la couche pérovskite et sur ses propriétés. Pour cela, nous présenterons des résultats issus de diverses caractérisations réalisées sur des demi-cellules d'une part (*i.e.* empilement s'arrêtant à la couche pérovskite) et sur des cellules complètes opaques d'autres part. L'intérêt est d'autant plus grand du fait que les propriétés de la couche pérovskite et donc les performances des cellules solaires résultantes se révèlent être particulièrement dépendantes de la nature (chimique, morphologique, etc.) de la couche sur laquelle la pérovskite croît [209], [301]. Bien que la structure de type P-I-N soit apparue plus tardivement que son homologue N-I-P, cette première structure possède également un fort potentiel en efficacité [202] et offre des avantages considérables sur le plan de l'hystérèse, de l'élaboration à basse température [190], [216] et des applications en cellules tandems [199]. Ces avantages alimentent donc davantage notre motivation quant à se focaliser sur la structure de type P-I-N.

Trois principaux HTL organiques seront présentées dans ce chapitre : le PTAA, le PEDOT:PSS et le TFB. Pour la couche pérovskite, deux matériaux pérovskites seront considérés. Une pérovskite simple cation [monovalent] : la $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) élaborée à partir de chlorure sera premièrement introduite et constituera donc la première partie du chapitre, soit la partie A. La seconde partie (partie B), sera plus approfondie et traitera d'une pérovskite dite mixte, c'est-à-dire composée ici de deux cations [monovalents] et de deux anions, correspondant à $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (FACsPbIBr). En ce qui concerne la couche de transport d'électrons (ETL), dans le but d'élaborer des dispositifs solaires, plusieurs matériaux (en monocouche ou bicouche) interviendront et seront systématiquement précisés. Les choix des ETL et l'évolution de ces choix seront en partie traités dans ce chapitre mais seront majoritairement présentés avec plus de précisions en **p. 170** et **p. 194**.

A. Pérovskite simple cation : $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$

Cette première partie fait office d'entrée en matière pour la seconde en s'intéressant aux résultats des études menées avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (notation expliquée plus loin) et relatives à l'élaboration de cellules PV de type P-I-N, notamment. La formulation et les paramètres d'élaboration de cette pérovskite (programme d'enduction centrifuge et température de recuit) s'inspirent de celles définies antérieurement à la thèse et utilisées pour la réalisation de dispositifs pérovskites de référence dans la structure de type N-I-P (voir **p. 55** pour les détails). De même, le PTAA et le SnO_2 (sous forme de nanoparticules), respectivement comme HTL et ETL, ont également été appliqués dans le cas de la structure de type P-I-N, de sorte que l'empilement P-I-N corresponde fidèlement à la réplique inverse de l'empilement N-I-P, permettant ainsi une comparaison dite directe entre ces deux types de dispositifs PV. Une étude relative au temps de recuit de la couche pérovskite déposée sur l'HTL (*i.e.* en P-I-N) a alors dans un premier été réalisée. Et dans un second temps, après cette optimisation, une comparaison directe des caractéristiques structurales, spectrales et J-V des couches pérovskites et des cellules PV résultantes avec celles obtenues dans sa structure homologue (*i.e.* en N-I-P) a ensuite été effectuée.

A.1. Temps de recuit de la couche pérovskite déposée sur PTAA

Tout d'abord, il est important de savoir que la couche pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ est élaborée par enduction centrifuge en une étape, où tous les précurseurs nécessaires à sa formation, *i.e.* le PbCl_2 et la MAI dans du DMF (1:3 molaire [75]), sont d'emblée mélangés. Ce protocole de dépôt conduit à un mécanisme particulier pour la formation de la pérovskite. En effet, d'après la littérature, l'espèce chimique MACl qui résulte de ce mélange [73] doit d'abord être éliminée par évaporation lors du recuit thermique [366], [367] afin de permettre ensuite la formation de ladite pérovskite [368] du fait d'une activation thermique plus élevée pour cette dernière [26]. Ainsi, le recuit de la couche pérovskite réalisé après l'étape d'enduction doit être suffisamment long pour d'une part permettre la formation de la $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et d'autre part, maintenir cette conversion pour former au plus cette pérovskite (sans produit de dégradation : PbI_2 [144]). L'influence du temps de recuit de la couche pérovskite a donc été premièrement réalisée ici dans la structure de type P-I-N (PTAA comme HTL). Par convention, la température de recuit a été fixée à 100 °C [196], [369] et ne sera pas variée car elle est située dans la bonne gamme de température pour permettre la conversion de la pérovskite tout en évitant une sévère dégradation liée de trop hautes températures de recuit [368]. Nous en profiterons également pour détailler, corrélérer et expliquer les propriétés de la couche pérovskite obtenues au travers des diverses caractérisations effectuées.

A.1.1. Caractérisations J-V en dispositifs opaques

Des dispositifs complets ont été réalisés afin de connaître l'influence du temps de recuit thermique de la couche pérovskite sur les performances PV. Pour cela, les conditions de 25, 30, 35, 45 et 60 min de recuit ont été testées dans cette étude avec des dispositifs dont l'empilement est le suivant : Verre / ITO / PTAA / MAPbI₃{Cl} / SnO₂ / Ag (voir **Figure 21a**). Pour chacune de ces conditions, les courbes J-V (cellules championnes) sont tracées en **Figure 21b**, et dont les moyennes des résultats extraits des mesures J-V de cette étude sont illustrées en **Figure 22** et rassemblées dans le **Tableau 1** (le nombre de cellules élaborées pour chaque étude est systématiquement précisé en légende des figures correspondantes).

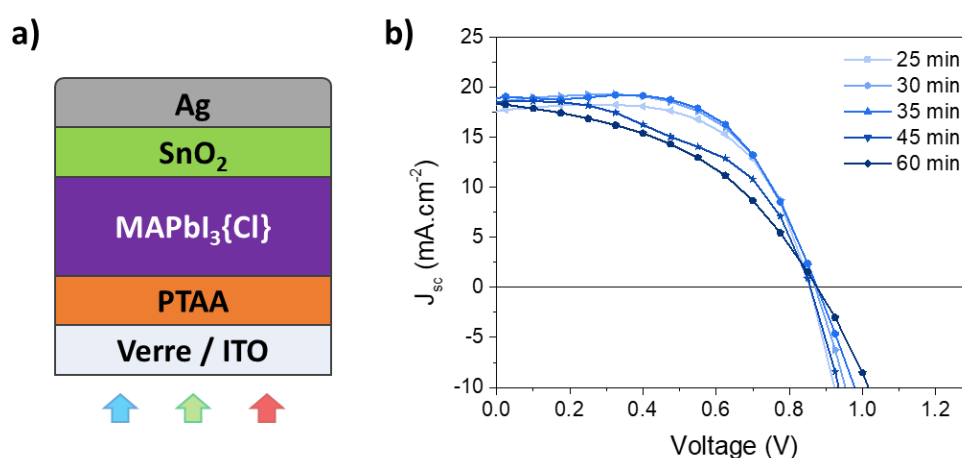


Figure 21 : (a) Schéma des dispositifs pérovskites réalisés pour l'étude du temps de recuit thermique de la couche pérovskite ; et (b) courbes J-V associées aux cellules championnes pour chacun des temps étudiés (surface active de 0,34 cm²), obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant.

Les courbes J-V en **Figure 21b** ainsi que les variations du PCE en **Figure 22a** en fonction du temps de recuit de la couche pérovskite indiquent un maximum en efficacité obtenu vers 30 et 35 min. Un optimum est donc présent au voisinage de ces temps de recuit et permet d'atteindre un PCE proche de 10 %. Quelques variations sensibles peuvent être notées pour la V_{oc} et la J_{sc} (voir **Figures 22b** et **22c**) qui, tous deux, augmentent progressivement de 25 à 35 min avant de diminuer sensiblement (jusqu'à 60 min), notamment pour la J_{sc}. Des valeurs de V_{oc} d'environ 0,86 V et 0,88 V et de J_{sc} d'environ 17,5 mA/cm² et 18,2 mA/cm² sont respectivement obtenues pour les conditions optimales à 30 min et 35 min (voir **Tableau 1**). Néanmoins, les variations de PCE semblent être majoritairement dictées par les variations de FF qui s'étendent sur près de 35 % absolus dans cette étude (de ~ 30 % à ~65 % d'après la **Figure 22d**). Un optimum en FF avec 64,8 % en moyenne se distingue en effet pour la condition à 30 min en temps de recuit de la pérovskite. De plus, il semblerait que la distribution des résultats PCE, caractérisée ici par l'écart-type, semble être moins large pour cette même condition comparée aux autres temps (voir **Tableau 1**). Donc, la condition à 30 min

semble être celle la plus pertinente à retenir pour la suite des travaux de thèse afin d'élaborer cette pérovskite simple cation par-dessus la couche de PTAA.

Etude du temps de recuit de la couche pérovskite déposée sur PTAA

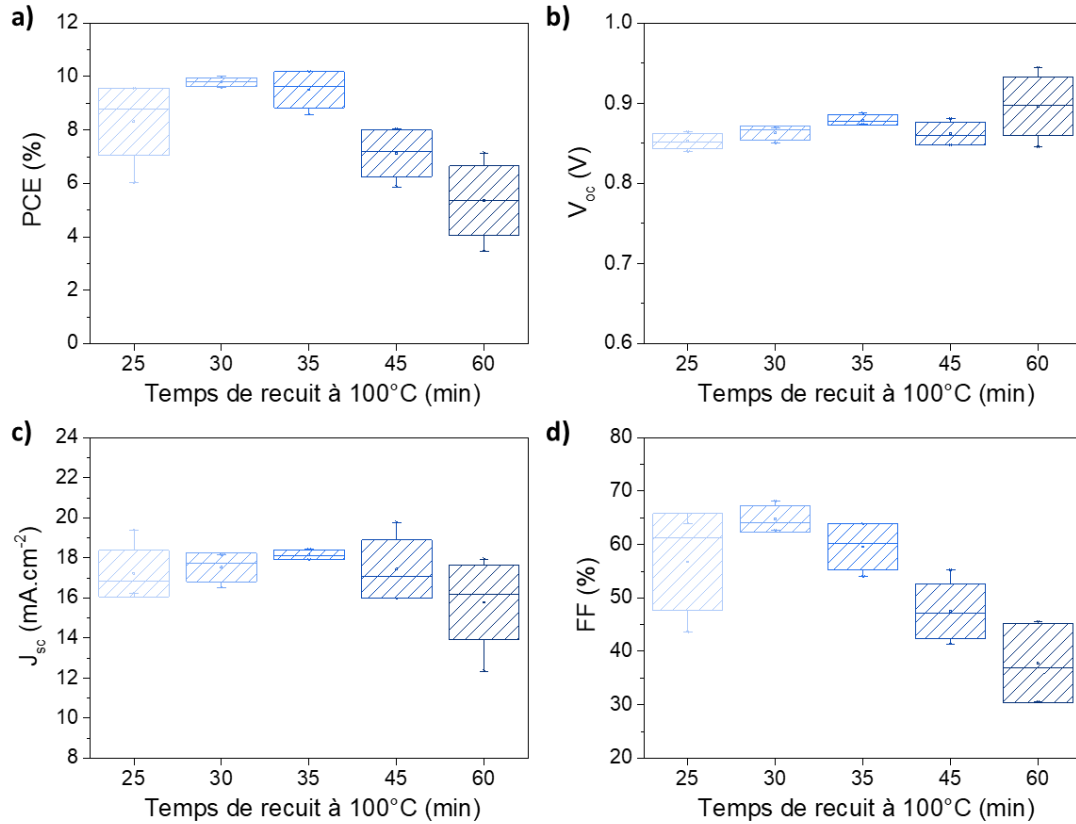


Figure 22 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés pour l'étude sur le temps de recuit de la couche pérovskite et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 6 cellules solaires pour chaque condition et toutes ont été réalisées lors d'une seule campagne de fabrication.

Tableau 1 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en Figure 22. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Durée de recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
25 min	$0,853 \pm 0,010$ (0,848)	$17,2 \pm 1,2$ (17,6)	$56,7 \pm 9,0$ (64,0)	$8,3 \pm 1,3$ (9,6)	$8,48 \pm 3,57$ (3,76)	$12,5 \pm 2,9$ (7,9)	-736 ± 1020 (-313)
30 min	$0,863 \pm 0,009$ (0,866)	$17,5 \pm 0,7$ (18,2)	$64,8 \pm 2,4$ (63,6)	$9,8 \pm 0,2$ (10,0)	$10,44 \pm 2,33$ (13,81)	$10,4 \pm 1,0$ (9,9)	-143 ± 36 (-137)
35 min	$0,879 \pm 0,007$ (0,874)	$18,2 \pm 0,2$ (18,3)	$59,6 \pm 4,3$ (63,8)	$9,5 \pm 0,7$ (10,2)	$7,22 \pm 2,56$ (10,30)	$12 \pm 2,2$ (11,4)	-419 ± 235 (-146)
45 min	$0,862 \pm 0,014$ (0,848)	$17,4 \pm 1,5$ (18,5)	$47,5 \pm 5,2$ (51,2)	$7,1 \pm 0,9$ (8,0)	$7,85 \pm 2,09$ (4,24)	$15,5 \pm 4,2$ (9,5)	4689 ± 11981 (29108)
60 min	$0,896 \pm 0,037$ (0,873)	$15,8 \pm 1,9$ (17,9)	$37,7 \pm 7,4$ (45,6)	$5,4 \pm 1,3$ (7,1)	$10,36 \pm 3,83$ (9,55)	$29,0 \pm 12,8$ (17,7)	-1980 ± 5417 (-13029)

Il est toutefois à noter que les valeurs de FF présentées ici sont légèrement surestimées du fait de l'allure « en cuvette » visible en traçant les courbes J-V (voir

Figure 21b), d'où les valeurs de R_{sc} négatives (voir **Tableau 1**). Ce phénomène est encore mal compris et aurait pour origine la même que celle du phénomène d'hystérèse [370] où la migration, les recombinaisons et l'accumulation de charges (ioniques et/ou électriques) au sein de la pérovskite et à ses interfaces en seraient principalement responsables [176], [179]–[181]. Cela dit, il ne s'agit pas ici de l'objet d'étude de ses travaux de thèse, nous nous étendrons donc pas davantage à ce sujet. Par ailleurs, cette allure « en cuvette » sera curieusement moins rencontrée par la suite (**p. 84** et **p. 178**, où les valeurs de FF seront donc un peu plus faibles).

Cette expérience montre donc que le temps de recuit thermique est optimal aux voisinages de 30 min de recuit thermique pour notre cas d'étude. Cet optimum est principalement dicté par des variations de FF dans l'intervalle considéré, indiquant en particulier un transfert et transport de charge améliorés pour cette condition [365]. Le temps caractéristique déterminé ici (~30 min) peut être relativement court comparé à d'autres études utilisant la même pérovskite où le temps de recuit peut être de 40-45 min [367], [368] voire plus d'une heure [280]. Cela dit, un temps très court d'une minute semble suffire lorsque la pérovskite est déposée sur AZO [371]. Par conséquent, le temps de recuit thermique est très sensible de la couche sous-jacente sur laquelle la pérovskite croît. Dans le cas présent avec le PTAA, il s'agit donc d'environ 30 min.

A.1.2. Caractérisations optiques et structurales

Des caractérisations complémentaires (diffraction des rayons X et en spectrophotométrie UV-visible) ont ensuite été effectuées afin de sonder les phases cristallines et les propriétés optiques de la couche pérovskite. Les échantillons considérés sont des demi-cellules et les conditions de recuit thermique à 25, 30 et 60 min ont été répétées pour réaliser ces caractérisations.

Tout d'abord, les diffractogrammes qui en résultent sont présentés en **Figure 23**. La **Figure 23a** montre l'évolution des phases cristallines en fonction du temps de recuit sur l'intervalle de $7,5^\circ$ à 40° en 2θ . Il est possible de distinguer trois phases cristallines majoritaires au sein de la couche pérovskite correspondant au PbI_2 ($12,7^\circ$, $25,7^\circ$ et $38,8^\circ$), à la pérovskite riche en iodure ($14,0^\circ$, $14,2^\circ$, $28,4^\circ$, $28,7^\circ$ et $32,1^\circ$) et à la pérovskite riche en chlorure ($15,7^\circ$ et $31,6^\circ$) ; les autres pics de diffraction appartenant principalement à l'ITO du substrat commercial Verre / ITO. D'après la littérature, une incertitude quant à la composition chimique de la phase pérovskite riche en iodure demeure [67] puisque le chlorure présent dans la solution de précurseurs en pérovskite pourrait s'intercaler dans la maille cristalline de la pérovskite $MAPbI_3$ [69], formant alors la phase $MAPbI_{3-x}Cl_x$ [67], [73], [371]. A l'inverse certaines études montrent l'absence de cet élément chimique dans la couche pérovskite [372], ou du moins en surface [373], suggérant plutôt la formation de cristaux de $MAPbI_3$, le chlorure étant à

l'extérieur [19], [165]. Pour cette raison, nous avons adopté la notation $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ afin de signifier que cette pérovskite a été élaborée à partir de chlorure mais que ce dernier peut potentiellement faire partie ou non de la maille cristalline de cette phase pérovskite. Cela dit, même si le chlorure peut être à l'état de trace dans la couche pérovskite, il améliore considérablement les propriétés électroniques de cette dernière [67], [165]. Une meilleure morphologie combinée à l'élargissement de la taille des grains [70], [374] ainsi qu'à la diminution de la densité de défauts [71], [375] sont les origines de cette amélioration liée à la présence de chlorure.

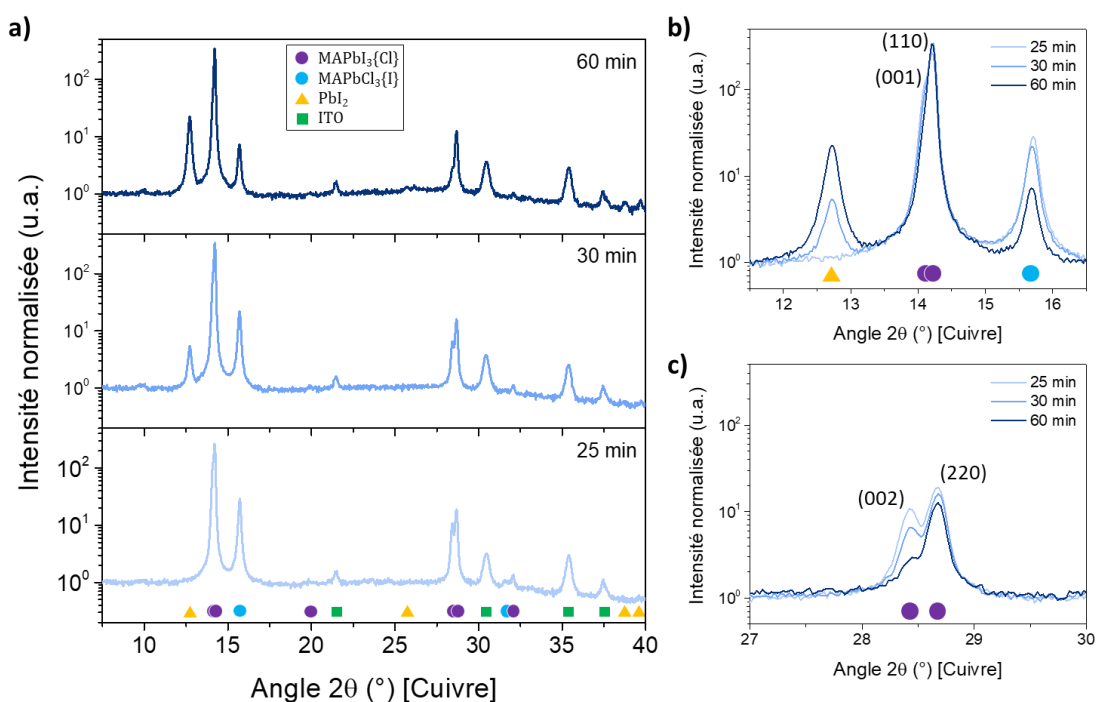


Figure 23 : (a) Compilation verticale des diffractogrammes associés aux couches pérovskites élaborées avec 25, 30 et 60 min de recuit thermique ; agrandissements de ces mêmes diffractogrammes dans la région de diffraction (b) à l'ordre 1 et (c) à l'ordre 2 de la phase $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$. Ceci afin de mettre en évidence d'une part l'existence de deux orientations cristallines selon (00ℓ) et $(h\ell 0)$ pour la $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$. Et d'autre part afin d'accentuer les variations d'amplitude des pics de diffraction pour ces deux orientations cristallines ainsi pour les autres phases cristallines (PbI_2 et $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$) en fonction du temps de recuit thermique de la couche pérovskite.

En outre, il est possible d'observer un double pic de diffraction pour cette même phase cristalline vers 14,2° et 28,5° davantage visible, respectivement, sur les graphes en **Figures 23b** et **23c**. Du fait de la présence de chlorure et d'une architecture planaire [69] des systèmes étudiés, ces doubles pics de diffraction correspondent à deux orientations cristallines différentes de la phase $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ dans la structure quadratique (la structure cubique a été écartée puisque cette dernière se manifeste à plus haute température [376]). Les deux orientations cristallines en question sont selon (00ℓ) et $(h\ell 0)$, la dernière étant l'orientation préférentielle de notre phase cristalline $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, en accord avec la littérature du fait de la présence de chlorure [69].

Concernant la phase pérovskite riche en chlorure, une récente étude démontre la présence d'une phase intermédiaire sous la forme de $\text{MA}_2\text{PbI}_3\text{Cl}$ lorsque le PbCl_2 intervient en tant que réactif dans la formulation de la solution de précurseurs en pérovskite [26]. Du fait, de la proximité du pic de diffraction principal de cette nouvelle phase (positionnée à $15,4^\circ$) avec celle correspondant à la pérovskite MAPbCl_3 ($15,65^\circ$ [377]), il est légitime de s'interroger sur la nature chimique de la phase pérovskite riche en chlorure dans le cadre de notre étude. La localisation du pic à $15,7^\circ$ sur nos diffractogrammes et une étude structurale approfondie réalisée sur la même solution de précurseurs en pérovskite [301], [378] suggèrent davantage la présence de MAPbCl_3 . De manière analogue à la phase $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ avec l'éventualité d'une faible quantité d'iodure incorporée dans la maille cristalline de la pérovskite MAPbCl_3 , nous la noterons $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$.

Au regard des variations observables pour ces différentes phases cristallines en fonction du temps de recuit thermique de la couche pérovskite (voir **Figure 24**), il est clairement visible que la pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ diminue tout du long de la durée de recuit étudiée. A l'inverse, la phase de PbI_2 augmente. Ce dernier commence d'ailleurs à croître seulement après un certain temps de recuit situé ici entre 25 et 30 min (**Figures 23 et 24**). Etonnamment, l'apparition de cette phase est relativement précoce comparée à des études similaires [378] où le PbI_2 n'apparaît que pour des temps de recuit plus long ou à des températures plus hautes [368]. Peut-être que la cinétique est différente dans notre cas du fait de l'utilisation d'une couche sous-jacente PTAA (HTL), au lieu du TiO_2 (ETL) plus couramment employé. La phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ quant à elle, est déjà formée pour un recuit de 25 min et le pic selon (110) s'intensifie jusqu'à 30 min d'après la **Figure 24**. Au-delà, jusqu'à 60 min, cette orientation semble être relativement constante et semble diminuer légèrement. En revanche, l'orientation cristalline selon (00 ℓ) tend au contraire à disparaître (**Figures 23 et 24**), renforçant l'orientation préférentielle de cette phase pérovskite selon ($h\bar{h}0$) pour des recuits plus longs.

La dynamique de cristallisation de la couche pérovskite se déroule donc de telle manière à ce que la phase pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ initialement présente diminue continuellement pour former dans un premier temps la phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ faiblement orientée, sans formation de PbI_2 [378]. C'est dans un second temps, après un certain temps de recuit, que cette phase apparaît, certainement comme étant un produit de dégradation. Dégradation provenant probablement d'une ou des deux phases pérovskites puisque les phases $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ et $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ selon (00 ℓ) diminuent. Parallèlement, la phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ change d'un point de vue cristallin où l'orientation selon (00 ℓ) tend à disparaître tandis que celle selon ($h\bar{h}0$) semble se maintenir. En outre, les positions des pics de diffractions pour chaque phase cristalline demeurent inchangées en fonction du recuit thermique (voir **Figures 23b et 23c**). Cela suggère donc que leur composition chimique l'est également et en particulier que le

chlorure ne semble pas s'incorporer dans la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ (et le PbI_2) à mesure que la pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ disparaît.

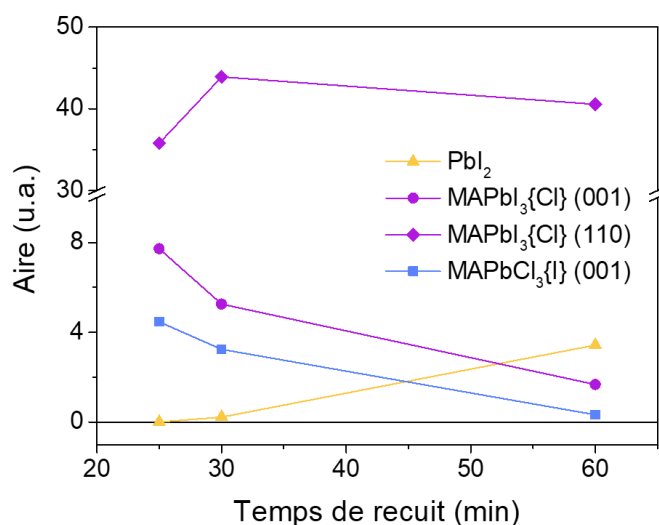


Figure 24 : Variation des aires des pics de diffraction principaux des différentes phases cristallines présentes au sein de la couche pérovskite (les orientations selon (001) et (011) pour la $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ sont distinguées car ne suivent pas la même tendance).

Etant donné que le PbI_2 est essentiellement isolant et que la pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ n'absorbe que les UV (en dessous de 430 nm [377]), seule la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ contribue à l'effet photoélectrique. Par conséquent, cette étude indique l'existence d'un compromis entre la formation de la bonne phase pérovskite ($\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$) avec la disparition de la phase $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ et la formation de celle du PbI_2 . Toutefois, la présence d'une certaine proportion de PbI_2 peut s'avérer bénéfique pour les cellules solaires puisqu'il a été rapporté que le PbI_2 pouvait aussi avoir un rôle de passivation des grains de la pérovskite ainsi que celui d'améliorer la sélectivité des charges à (aux) interface(s) [379] (la stabilité semble en revanche être affectée [359]). Cela peut alors s'accorder avec le fait que les meilleurs résultats issus des mesures J-V (30 min de recuit) se voient posséder une certaine quantité de PbI_2 . Ces résultats en DRX sont donc en accord avec l'optimum en efficacité observé avec les mesures J-V sur les dispositifs pérovskites (voir **Figure 22a**).

Des mesures en absorbance ont également été réalisées sur ces mêmes échantillons et sont rassemblées en **Figure 25a**. Les courbes d'absorbance pour les trois conditions caractérisées sont similaires : trois sauts d'absorption peuvent être observés. Le premier situé vers environ 750 nm correspond au seuil d'absorption de la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ dont l'énergie de bande interdite optique a été déterminée par la méthode « Tauc plot » [361] où les diagrammes de Tauc sont représentés en **Figure 25b**. Une valeur d'environ 1,61-1,62 eV a été extraite de cette manière pour les conditions à 25 et 30 min de recuit ; une valeur légèrement plus faible (1,60-1,61 eV) a été obtenue dans le cas de 60 min de recuit (voir **Figure 25c**). L'ordre de grandeur reste donc sensiblement

inchangé quel que soit le temps de recuit considéré, ce qui est en accord avec les résultats de DRX puisque la position des pics relatifs à la phase cristalline $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ est invariante avec ce paramètre (voir **Figure 23**). De plus, même si cette énergie de bande interdite est un peu plus élevée que dans la littérature ($\sim 1,57$ eV) [136], elle s'accorde avec les valeurs obtenues dans le cas de pérovskite formée à partir de chlorure (environ 1,60 eV) [67], [371].

Le deuxième saut d'absorption vers 500 nm correspond à la fois à la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et au PbI_2 [358] du fait de l'absorption des octaèdres PbI_6 [301] (réseau 3D) présents dans ces deux phases. Toutefois, leurs transitions énergétiques ne se situent pas exactement au même endroit d'après les diagrammes de Tauc dans la région spectrale concernée (voir **Figure 25c**). En effet, aucune phase de PbI_2 n'est présente à 25 min de recuit (voir **Figure 23**) permettant de calibrer la valeur de la transition des octaèdres PbI_6 de la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ à 2,20 eV. Pour les deux autres temps de recuit, le PbI_2 contribue dorénavant à l'absorbance, ce qui a pour effet de modifier cette transition. Les transitions énergétiques à 30 et 60 min sont effectivement décalées à, respectivement, 2,24 eV et 2,31 eV, se rapprochant donc de la transition du PbI_2 (environ 2,31 eV) [380].

Le dernier saut d'absorption, aux alentours de 400 nm, est quant à lui attribué à la pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ [377] ainsi qu'au PTAA (voir **Figure 25a**). Même si d'autres espèces chimiques sont également susceptibles d'absorber dans la même région puisque des complexes de iodures de plomb peuvent se former et ont des absorptions localisées vers 425 nm (PbI_4^{2-}) et 370 nm (PbI_3^-), ils ne sont généralement pas présents après un recuit thermique [381]. L'absorption vient donc du PTAA et en grande partie de la pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$. De la même manière, la transition énergétique a également pu être estimée avec la méthode de Tauc (voir **Figure 25c**). Une valeur d'environ 2,82 eV a été calculée à 25 min de recuit, soit un peu plus faible que pour la MAPbCl_3 dans la littérature qui donne des valeurs entre 2,84 et 3,12 eV [20], [377] mais cela reste dans la même gamme énergétique (le PTAA n'influence pas car son énergie de bande interdite optique est estimée ici à 2,9-3,0 eV). Toutefois, d'après la **Figure 25c**, cette transition diminue fortement avec le temps de recuit ($\sim 2,62$ eV à 60 min), alors que la position des pics de diffractions relatifs à cette phase (voir **Figure 23**) demeure inchangée. Cela indique donc certainement une amorphisation la $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$, en accord avec la tendance à la disparition des pics de diffraction correspondants.

En ce qui concerne les variations d'amplitude qui peuvent être observées, l'absorbance globale mesurée tend à diminuer, notamment dans la condition à 60 min où l'absorbance est systématiquement en-dessous de celle des autres (voir **Figure 25a**). Cette baisse d'absorbance semble s'accorder avec la légère baisse de la phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ cristalline (voir **Figure 24**). Il est donc possible qu'un recuit trop long entraîne également une amorphisation de cette phase. Cela résulte en une absorbance plus faible, permettant de distinguer davantage la transition du PbI_2 (voir **Figures 25a**

et **25c**). Cela s'accommode donc avec les performances plus faibles obtenues en mesures J-V à 60 min de recuit, tant en PCE qu'en J_{sc} (voir **Figures 22a** et **22c**).

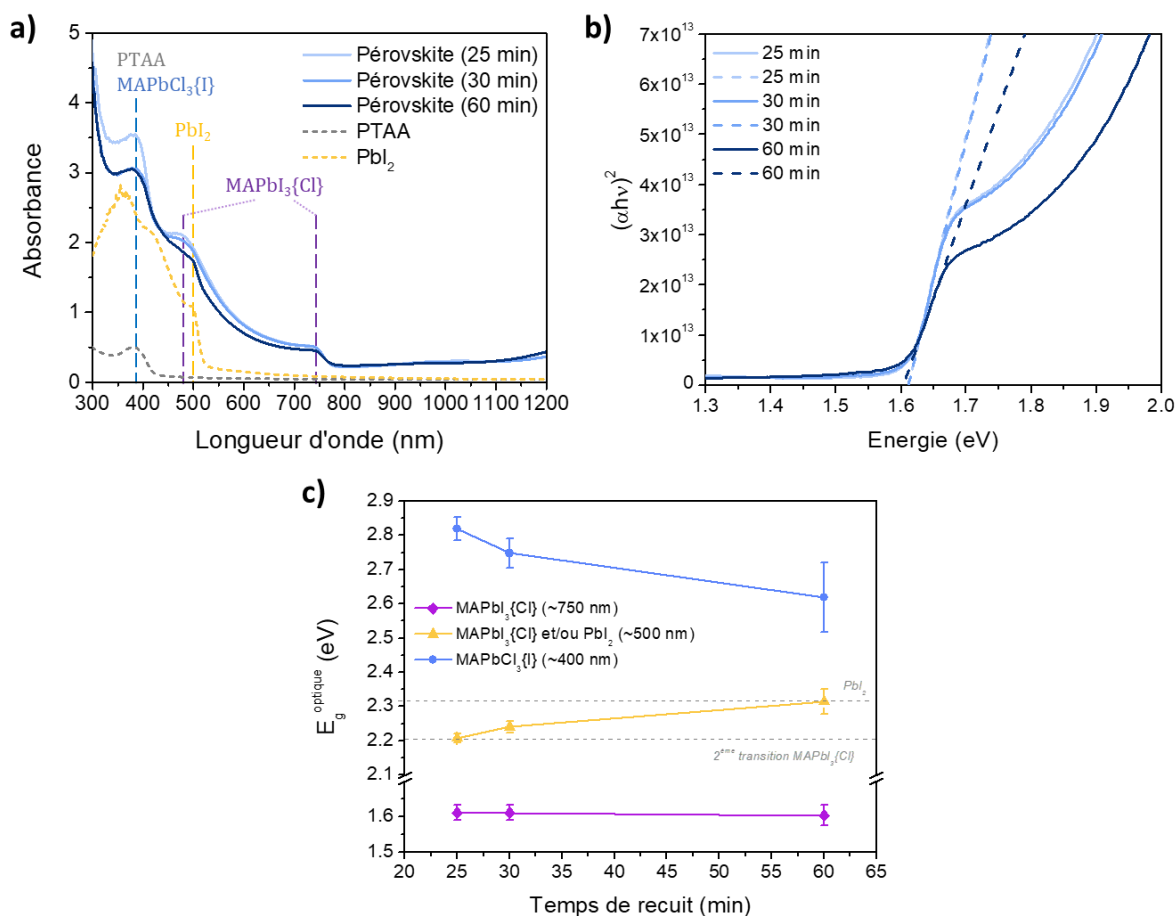


Figure 25 : (a) Spectres d'absorbance associés aux couches pérovskites élaborées avec 25, 30 et 60 min de recuit et à une couche de Pbl₂ et de PTAA pour la comparaison ; (b) diagrammes de Tauc correspondant aux absorbances des couches pérovskites pour la transition principale de la phase MAPbCl₃{Cl} ; et (c) les tracés des énergies de bande interdite optique pour les trois transitions en absorbance en fonction du temps de recuit thermique.

En outre, l'absorbance aux courtes longueurs d'onde est plus faible en allongeant la durée du recuit, ce qui reste en accord avec les résultats de DRX où la phase pérovskite MAPbCl₃{I} chute aussi (voir **Figures 23** et **24**). Cependant, la quantité de cette dernière phase pérovskite cristalline continue de baisser entre 30 et 60 min de recuit, tandis que l'absorbance ne varie presque pas dans la gamme spectrale en question (voir **Figure 25a**). Cette observation conforte donc ce qui a été introduit plus haut au sujet de d'une phase pérovskite MAPbCl₃{I} qui devient de moins en moins cristalline et donc davantage amorphe. Par ailleurs, la quantité accrue en Pbl₂ à 60 min par rapport à 30 min est également capable d'absorber aux courtes longueurs d'onde (absorbance < 550 nm [358]), pouvant ainsi compenser en partie la baisse d'absorbance liée à la disparition progressive de la phase pérovskite MAPbCl₃{I}.

Enfin, vers 500 nm, il est possible d'observer que l'absorbance varie faiblement entre 25 et 30 min de recuit (voir **Figure 25a**), et ce en dépit de l'apparition et de l'augmentation

notable de PbI_2 . La légère baisse de la phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ constatée en DRX (voir **Figures 23** et **24**) peut suggérer une contribution optique moindre de la part de cette phase, d'où des absorbances équivalentes d'une condition à l'autre. La disparition particulière de l'orientation cristalline selon (00ℓ) de la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ ($(h\ell 0)$ étant relativement constante) pourrait même laisser supposer que cette phase se transforme en partie en PbI_2 pour des recuits plus longs (voir **Figure 24**). D'ailleurs, la tendance à la baisse de l'absorbance entre 30 et 60 min de recuit, malgré davantage de PbI_2 , pourrait s'expliquer par un pouvoir absorbant moindre de ce dernier [382] comparé à celui de la phase pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ [134], dont la quantité diminue.

Au travers de ces caractérisations, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un optimum pour la durée de recuit thermique de la couche pérovskite afin d'atteindre un maximum en efficacité pour nos dispositifs pérovskites. Un temps de 30 min à 100 °C a été en particulier retenu pour l'élaboration des cellules pérovskites dans la structure de type P-I-N. Un compromis entre les différentes proportions des phases cristallines en présence semble être l'origine de cet optimum où la qualité du transport et/ou extraction des charges semble être plus grande.

A.2. Comparaison avec la structure de type N-I-P

Le développement de ces dispositifs pérovskites dans la structure de type P-I-N s'est appuyé sur ce qui avait été réalisé antérieurement à la thèse sur les mêmes dispositifs pérovskites mais élaborés dans la structure de type N-I-P. Etant donné qu'il s'agit des mêmes matériaux d'interface (*i.e.* PTAA et SnO_2) employés dans ces deux structures, et pareillement pour la couche pérovskite ($\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$), une étude comparative à la fois en cellules et en demi-cellules a donc été effectuée.

Ce type d'approche et de comparaison directe (mêmes matériaux utilisés dans les deux types de structures) est très peu répertorié dans la littérature. La plupart des comparaisons N-I-P et P-I-N font effectivement intervenir des dispositifs avec des HTL et ETL différentes d'une structure à l'autre [30], [292]. Parfois, seule l'une d'entre elle (ETL ou HTL) est partagée entre les deux types de structures au sein d'une même étude mais pas les deux [51], [262]. D'un point de vue pratique, certains matériaux se prêtent davantage à un type de structure plutôt qu'à son homologue, tel que le Spiro-OMeTAD qui est pratiquement inexistant dans le cas de la structure de type P-I-N. Certains matériaux ont en effet un rôle prépondérant dans une structure en particulier comme par exemple, avec les fullerènes. Ces derniers apparaissent incontournables pour élaborer des cellules solaires à haut rendement dans la structure de type P-I-N [190], en raison de leurs excellentes propriétés intrinsèques [317], notamment vis-à-vis de la pérovskite : extraction de charge, passivation etc. [189], [320], [321] (voir **p. 44**). C'est d'ailleurs pour ces raisons que les fullerènes sont parfois aussi employés dans la

structure de type N-I-P en revêtant l'ETL [225], [319], même s'ils ne sont pas toujours nécessaires dans cette structure puisque des rendements élevés peuvent être atteints sans [201], [284]. C'est donc essentiellement le critère de l'efficacité qui prône quant au choix de telle ou telle ETL et HTL à utiliser dans telle ou telle type de structure et ce, indépendamment d'une comparaison directe entre ces structures employant les mêmes couches d'interfaces. Cela dit, C. Momblona *et al.* ont pu effectuer en 2016 une telle comparaison *via* le développement et l'optimisation de leur deux couches d'interface (petites molécules organiques) qu'ils ont employées pour élaborer leurs dispositifs pérovskites dans les deux types de structure [360]. Le dépôt par évaporation thermique sous vide de ces couches ainsi que de celle de la pérovskite a en effet « facilité » la réalisation d'une comparaison directe car pouvant se faire indépendamment de la couche sous-jacente. A la suite de leurs résultats, ils ont conclu que les deux empilements pouvaient atteindre de hautes efficacités (16,5 % en P-I-N et 20 % en N-I-P). Néanmoins, des différences sont notables entre leurs dispositifs finaux optimisés dans les deux structures. Elles résident principalement dans la V_{oc} et le FF, plus élevés dans le cas de la structure de type N-I-P. Ces écarts semblent résider au niveau de l'interface de type P, où une barrière à l'extraction des trous est notamment présente avec la structure de type P-I-N [383], contrairement à sa structure homologue.

A.2.1. Caractérisations J-V en dispositifs opaques

Pour notre cas d'étude, nous avons ainsi réalisé des dispositifs pérovskites dans la structure de type P-I-N, comme présenté en **p. 76**, et dans la structure de type N-I-P (voir ci-après). Les empilements respectifs dans la configuration opaque sont schématisés en **Figures 26a** et **26b**. Il est possible de remarquer que la nature de l'électrode métallique diffère d'une structure à l'autre : l'argent pour la P-I-N et l'or pour la N-I-P. Les travaux de sortie sont en effet différents entre ces deux métaux [43] de sorte que l'un est plus favorable d'un point de vue alignement énergétique pour une structure que pour l'autre [360]. Le diagramme de bande de chacun des matériaux utilisés dans cette étude est présenté en **Figure 26c** et illustre bien cet alignement énergétique : PTAA / Au en N-I-P et SnO₂ / Ag en P-I-N (les valeurs sont tirées de la littérature [43], [214], [251], [384]). De plus, les propriétés optiques en transmittance typiques du SnO₂ et du PTAA sont également affichées en **Figure 26d**. La différence principale en transmittance se situe ainsi aux longueurs d'onde courtes (≤ 450 nm) où, notamment le PTAA est plus absorbant (voir aussi la **Figure 25a**). Ces informations serviront un peu plus loin dans le développement ci-présent.

Les résultats des acquisitions J-V des dispositifs pérovskites élaborés dans les deux structures sont présentés en **Figure 26a** pour ce qui est des courbes J-V typiques correspondantes et dans le **Tableau 2** pour ce qui est des moyennes et écart-types. Dans l'ensemble, les efficacités obtenues dans les deux cas de figure atteignent un même

ordre de grandeur vers 10% en PCE (moyennes à $10,6 \pm 0,8 \%$ et à $9,4 \pm 0,5 \%$, respectivement dans la structure de type N-I-P et P-I-N d'après le **Tableau 2**). Toutefois, quelques variations sensibles peuvent être relevées avec un certain avantage en faveur de la structure de type N-I-P (voir **Figure 27a**). En effet, la J_{sc} , et en particulier le FF sont un peu plus importants pour cette dernière avec, respectivement, environ 20 mA.cm^{-2} et environ 60 %, contre environ 19 mA.cm^{-2} et environ 55 % (voir **Tableau 2**). A l'inverse, il est également possible de noter des valeurs de V_{oc} généralement plus élevées pour les dispositifs pérovskites dans la structure de type P-I-N, avec en moyenne environ 0,91 V contre environ 0,89 V (voir **Tableau 2**). C'est un résultat relativement surprenant [83], mais nous y reviendrons en détails plus loin (voir les résultats associés à la PL, notamment).

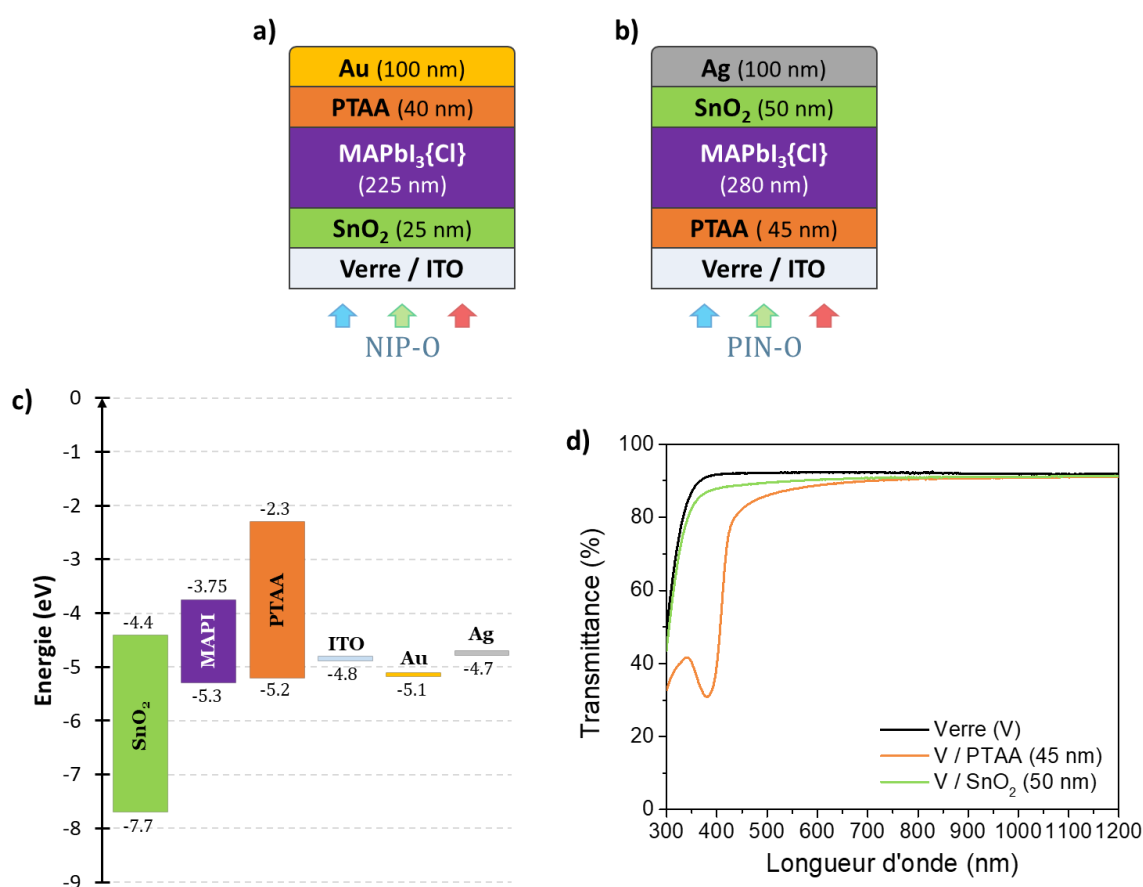


Figure 26 : Schémas des dispositifs pérovskites étudiés dans les structures de type (a) N-I-P et (b) P-I-N dans la configuration opaque (d'où respectivement, « NIP-O » et « PIN-O ») ; (c) diagramme de bande de chacun des matériaux employés dans cette étude d'après les valeurs tirées de la littérature et (d) transmittances de l'HTL (PTAA) et de l'ETL (SnO₂).

L'écart de J_{sc} observé entre les deux structures s'accorde avec les propriétés optiques des couches d'interface, propriétés introduites plus haut en **Figure 26d**. Les photons doivent effectivement d'abord traverser une de ces deux couches avant d'atteindre la couche active (**Figures 26a** et **26b**) où ils seront convertis en paires électrons-trous. Dans le cas de la structure de type P-I-N, il s'agit du PTAA dont la

transmittance est moindre que celle du SnO₂ notamment aux courtes longueurs d'onde (≤ 450 nm), ce qui est susceptible d'introduire davantage de pertes optiques par absorption parasite, d'où une J_{sc} plus faible en P-I-N. Cela semble donc défavorable mais reste propre à une illumination faite du côté verre, ce qui pourra alors être contourné en éclairant de l'autre côté (électrode métallique) lorsque les cellules solaires semi-transparentes seront développées. Ces dernières constituent d'ailleurs l'objet d'étude du **Chapitre IV (p. 168)**.

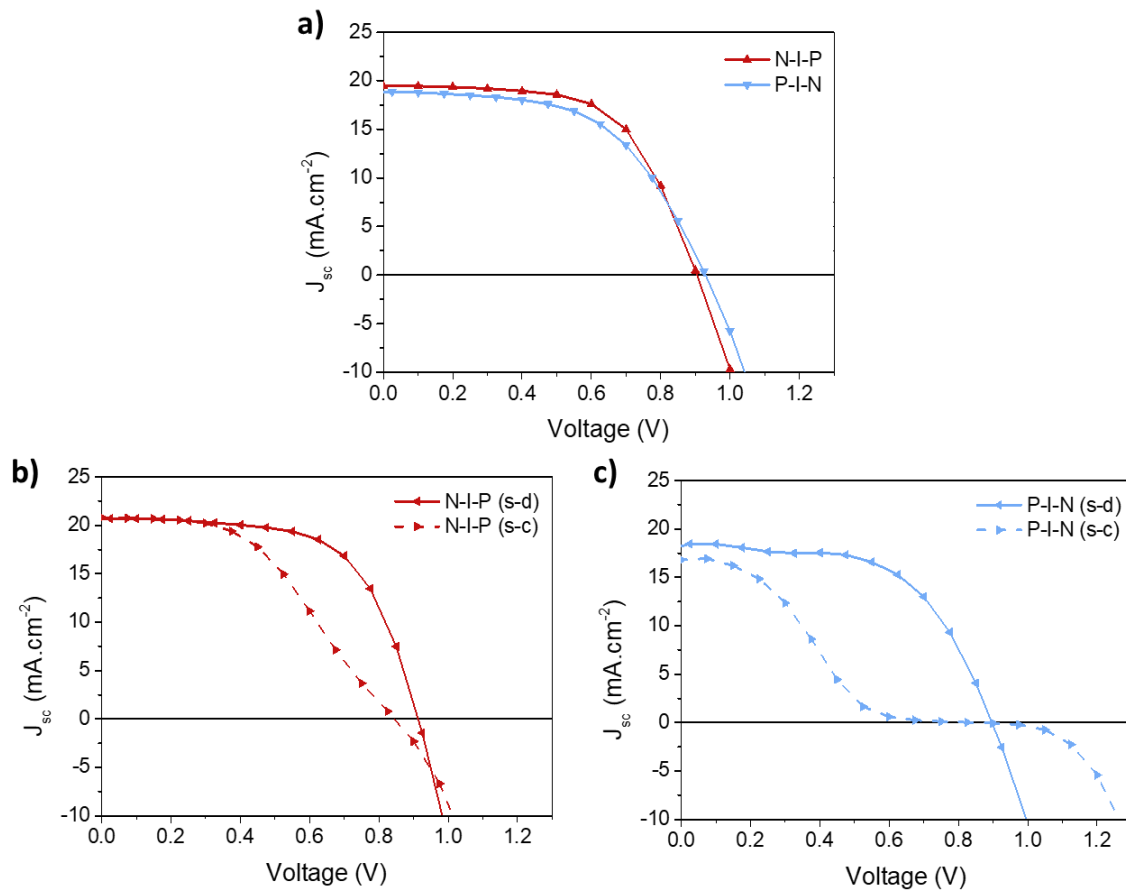


Figure 27 : (a) Courbes J-V typiques des dispositifs pérovskites opaques dans la structure de type N-I-P (rouge) et P-I-N (bleu), obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant « s-d ». Exemples d'hystérèse pouvant être obtenus avec la structure de type (d) N-I-P et (c) P-I-N en mesurant dans les deux sens de balayage : sens décroissant et sens croissant (« s-c »). Les acquisitions J-V ont été effectuées avec des cellules solaires d'une surface active de 0,34 cm².

Tableau 2 : Moyennes et écart-types des paramètres PV des dispositifs pérovskites NIP-O et PIN-O, obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue dans les deux types de structure. Ces résultats s'appuient pour ces deux conditions sur un total approchant 30 cellules (surface active de 0,34 cm²), réalisées en plusieurs campagnes de fabrication.

Dispositifs	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{oc} (Ω.cm ²)
NIP-O	0,891 ± 0,016 (0,904)	20,2 ± 0,9 (20,0)	59,1 ± 3,9 (66,3)	10,6 ± 0,8 (12,0)	6,22 ± 1,46 (5,16)	12,0 ± 1,8 (8,6)
PIN-O	0,909 ± 0,036 (0,950)	18,9 ± 1,1 (19,7)	55,5 ± 6,1 (54,0)	9,4 ± 0,5 (10,1)	7,40 ± 1,96 (6,20)	14,4 ± 3,6 (15,7)

Concernant le FF, la différence observée se corrèle avec les caractéristiques résistives des cellules solaires où les résistances en série (R_s et R_{oc} , ici) apparaissent plus élevées pour la structure de type P-I-N (voir **Tableau 2**). Une explication serait la qualité de la couche de nanoparticules de SnO_2 et de son interface avec la couche pérovskite. En effet, dans le cas de la structure de type P-I-N, les nanoparticules sont simplement déposées sur la couche pérovskite déjà formée tandis qu'en structure de type N-I-P, c'est la couche pérovskite qui est déposée sur ces nanoparticules, épousant ainsi leur forme. Le contact à cette interface (*i.e.* ses propriétés résistives), est par conséquent de meilleure qualité en N-I-P qu'en P-I-N. De plus, la couche de SnO_2 dans la structure de type N-I-P subit un traitement thermique contrairement à celle dans la structure de type P-I-N, ce qui a pour vertu d'améliorer les caractéristiques conductrices de la couche en elle-même, ainsi que de modifier les propriétés à sa surface et donc à son interface avec la pérovskite. Cela peut donc aussi contribuer à cet écart observé en résistivité et en FF (voir **Tableau 2**). (Aucun traitement thermique du SnO_2 n'a été retenu pour la structure de type P-I-N puisque ceci engendre une dégradation du PCE.)

En outre, cette interface entre la couche pérovskite et la couche de SnO_2 est vraisemblablement en lien avec les comportements contrastés observés en hystérèse. Les graphes en **Figures 27b** et **27c** montrent en effet un exemple d'hystérèse rencontré dans chacune des deux structures (obtenu en mesurant dans les deux sens de balayage : « s-d » pour sens décroissant et « s-c » pour sens croissant). La **Figure 27c** montre en particulier une allure en contre-diode pour la structure de type P-I-N pouvant indiquer un non-équilibre du transport des électrons et des trous au sein de ces dispositifs [208] (en particulier, avec un scan en tension dans le sens croissant). Dans la littérature, il est plutôt annoncé que les dispositifs dans la structure de type P-I-N présentent une faible hystérèse [190]. Cette tendance a pour origine l'usage particulier des matériaux fullerènes [189] connus pour grandement atténuer ce phénomène [320] (voir **p. 44**). Ainsi, l'insertion d'une couche de fullerènes (tel que le PC_{60}BM) entre la couche pérovskite et la couche de SnO_2 permettrait certainement d'améliorer nos dispositifs de type P-I-N. Mais afin de conserver l'emploi des mêmes matériaux d'interface entre la structure de type N-I-P et P-I-N et donc de faire une comparaison directe entre elles, cela n'a volontairement pas été effectué.

Enfin, dans le cas de la V_{oc} , l'écart observé d'après les valeurs du **Tableau 3** ($V_{oc}^{\text{P-I-N}} > V_{oc}^{\text{N-I-P}}$) est relativement surprenant du fait de l'utilisation des mêmes matériaux aux interfaces de la couche pérovskite pour les deux structures. En outre, le traitement thermique du SnO_2 (présent uniquement avec la structure de type N-I-P) qui est rapporté pour améliorer, entre autres, l'alignement des niveaux d'énergie entre le SnO_2 et la pérovskite ainsi que la V_{oc} [289], [290], ne permet pas d'atteindre ici de meilleures V_{oc} pour la structure de type N-I-P. D'ailleurs, cette observation est même opposée à la tendance constatée dans la littérature, où la V_{oc} est généralement plus élevée dans la structure de type N-I-P pour un même matériau pérovskite [202], [333].

La présence de défauts au sein de la couche pérovskite et en particulier à ses interfaces est la principale raison de la perte en V_{oc} dans les cellules solaires en augmentant le taux de recombinaisons non-radiatives [211], [213]. Dans la littérature, une densité de défauts plus grande serait présente pour la structure de type P-I-N, d'où leurs V_{oc} généralement inférieures à celles dans la structure de type N-I-P [212]. En effet, l'interface de type P (en P-I-N) introduirait une barrière énergétique quant à l'extraction des trous à cette interface, diminuant ainsi le FF et pouvant également altérer la V_{oc} [360]. Dans notre cas d'étude, des variations de taux de recombinaisons non-radiatives (densité de défauts) pourraient soutenir notre observation atypique ($V_{oc}^{P-I-N} > V_{oc}^{N-I-P}$) mais en faveur cette fois de la structure de type P-I-N. Des caractérisations complémentaires et en particulier celle en photoluminescence (PL), pourront apporter quelques éléments de réponse à ce sujet, ceux-ci sont présentés dans la section qui suit.

A.2.2. Caractérisations optiques et structurales

Dans le but d'approfondir cette étude de comparaison, nous avons caractérisé en particulier les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches pérovskites en fonction de la couche sur laquelle elle croît (PTAA en P-I-N et SnO_2 en N-I-P).

La **Figure 28a** présente typiquement les diffractogrammes des couches pérovskites obtenues dans les deux types de structure en demi-cellule. Ils montrent la présence des mêmes phases cristallines, à savoir les pérovskites $MAPbI_3\{Cl\}$ et $MAPbCl_3\{I\}$ ainsi que la phase de PbI_2 , où une certaine quantité semble apparemment nécessaire pour obtenir des dispositifs plus performants (voir **p. 76**) [379]. D'après les valeurs du **Tableau 3**, qui représentent les proportions relatives de chacune des phases cristallines et qui ont pu être extraites de ces deux diffractogrammes en **Figure 28a**, la structure de type P-I-N présenterait légèrement plus de $MAPbCl_3\{I\}$ et de PbI_2 cristallins en termes de proportion au détriment de la phase pérovskite $MAPbI_3\{Cl\}$. Toutefois, ces estimations restent dans l'ensemble du même ordre de grandeur d'une structure à l'autre. De plus, la superposition de ces diffractogrammes représentés avec une échelle logarithmique (voir **Figure 28b**) montre qu'ils partagent une même ligne de base sur un intervalle d'angle large (trait en pointillé). Leur bosse amorphe étant ainsi équivalente, ces deux couches pérovskites possèdent donc une part amorphe similaire. Par conséquent, d'un point de vue cristallin, ces deux types de couches pérovskites sont équivalentes l'une de l'autre.

Des analyses d'absorbance UV-Visible ont également été effectuées sur les mêmes échantillons et les courbes d'absorbance correspondantes sont présentées en **Figure 29a**. Toutes deux possèdent un même seuil d'absorption dont l'énergie de bande interdite optique a été estimée à 1,62 eV *via* la méthode de Tauc (les diagrammes de Tauc sont présentés en **Figure 29b**).

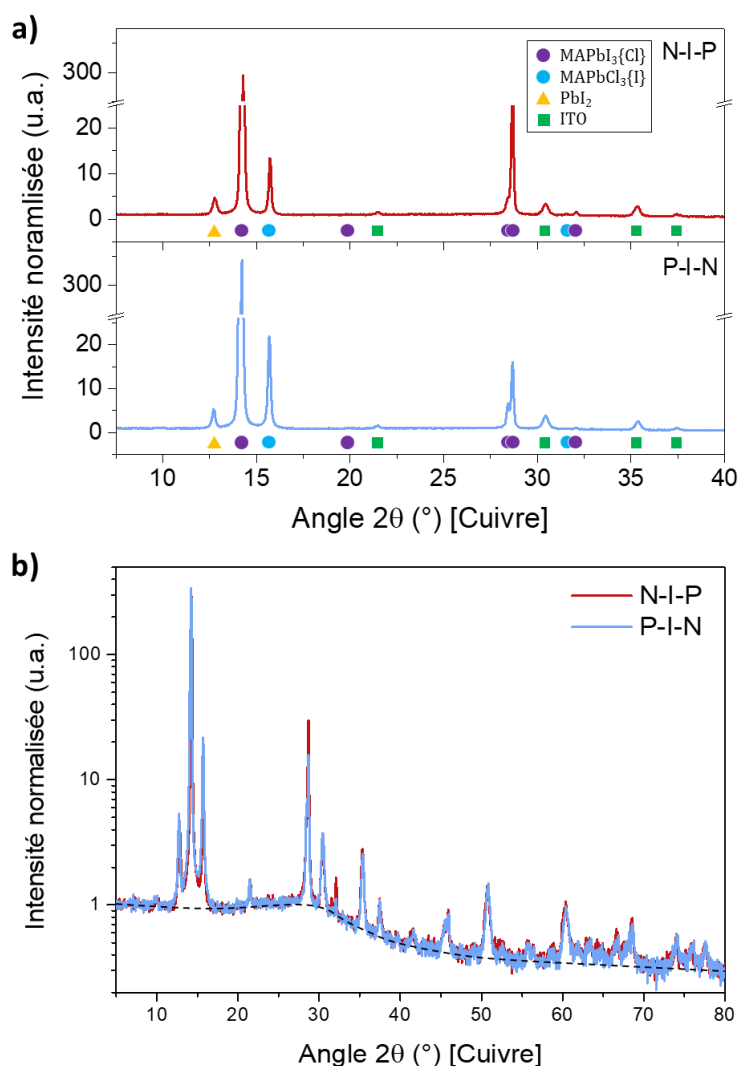


Figure 28 : Diffractogrammes des couches pérovskites en demi-cellule dans les structures de type N-I-P (rouge) et P-I-N (bleu) compilés en (a) avec une échelle linéaire et superposés en (b) avec une échelle logarithmique (la courbe en pointillé symbolise la ligne de base qui est identique pour les deux diffractogrammes et ce, sur toute la gamme sondée).

Tableau 3 : Estimation des proportions des phases cristallines présentes au sein des couches pérovskites dans les structures de type N-I-P et P-I-N. Ces valeurs dérivent des aires des pics de diffraction pour chacune des phases cristallines, et qui ont été extraites depuis les diffractogrammes présentés en **Figure 28**.

Structure	Indicateur de fraction cristalline (%)		
	$\chi_{\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}}$	$\chi_{\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}}$	χ_{PbI_2}
N-I-P	95.3	4.3	0.4
P-I-N	92.7	6.7	0.6

Les deux absorbances sont relativement proches l'une de l'autre pour les longueurs d'onde supérieures à environ 500 nm (voir **Figure 29a**). Les propriétés optiques absolues dans cette gamme spectrale sont donc similaires dans les deux structures. Toutefois, bien qu'une même formulation en solution de précurseurs en pérovskite soit

employée en N-I-P et en P-I-N, les épaisseurs des couches pérovskites résultantes diffèrent d'une cinquantaine de nanomètre environ (épaisseurs respectives d'environ 225 et 280 nm, estimées par profilométrie). Cela implique un coefficient d'absorption plus faible en P-I-N qu'en N-I-P, comme le montre la **Figure 29c**, laissant donc sous-entendre une différence de densité et/ou de morphologie entre les deux types de couches pérovskites.

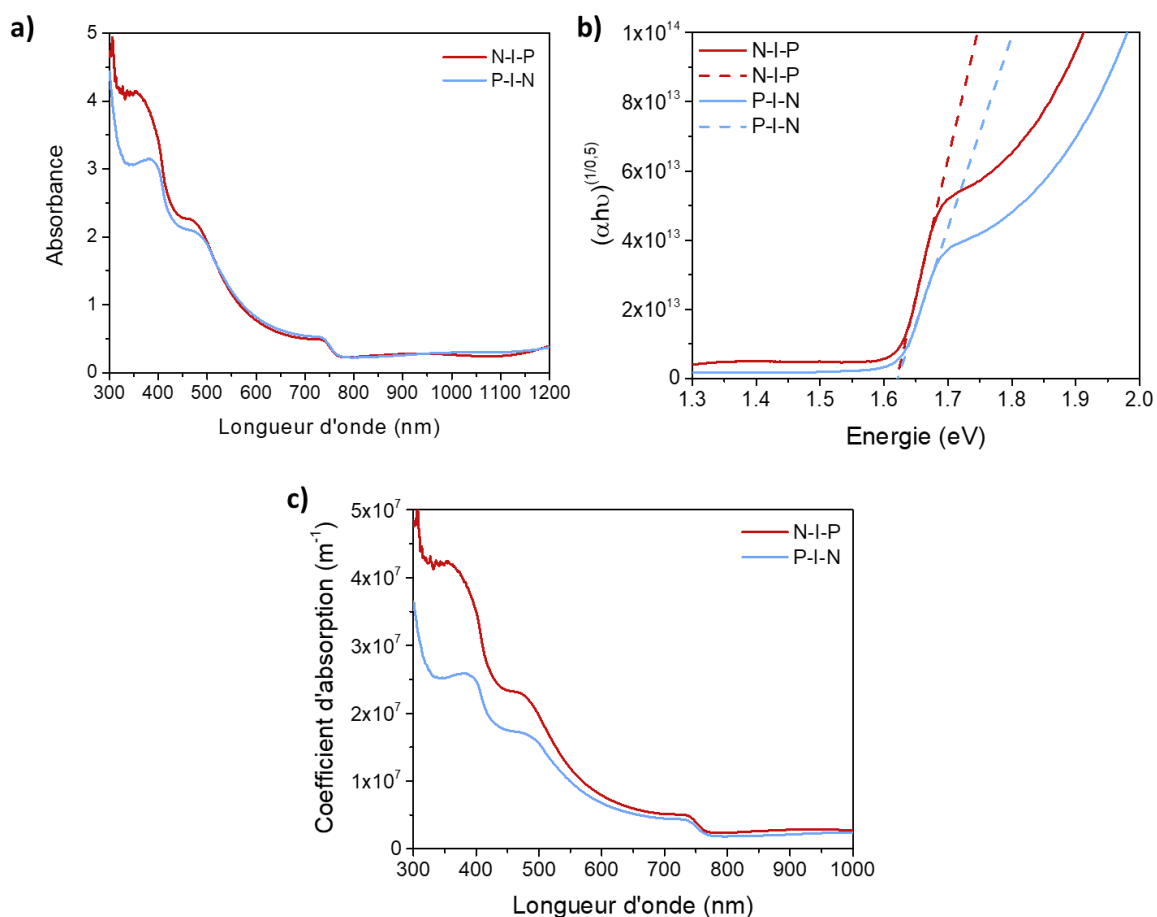


Figure 29 : (a) Absorbances des couches pérovskites en demi-cellule dans les structures de type N-I-P (rouge) et P-I-N (bleu) ; (b) diagrammes de Tauc correspondant à ces mêmes absorbances pour la transition principale de la phase $MAPbI_3\{Cl\}$ (les traits en pointillés correspondent au fit linéaire de ces transitions) ; et (c) coefficient d'absorption de la couche pérovskite totale obtenue par normalisation de l'absorbance avec l'épaisseur de la couche en question (225 nm en N-I-P et 280 nm en P-I-N).

En outre, un écart d'absorbance est particulièrement notable en-dessous de 500 nm (voir **Figure 29a**). L'absorbance dans la structure de type P-I-N est en effet plus faible et s'accroît à mesure que la longueur d'onde diminue. Cette absorbance plus faible dans la structure de type P-I-N semble d'ailleurs concorder avec les mesures J-V qui montrent des J_{sc} plus faibles obtenues en cellules solaires dans cette même structure (voir **Tableau 2**). Toutefois, cette différence d'absorbance est plutôt étonnante car les caractéristiques propres à la structure de type P-I-N tendraient à indiquer au contraire une absorbance plus élevée dans cette gamme spectrale. En effet, cette structure inclut le PTAA qui, à l'inverse du SnO_2 , absorbe dans les courtes longueurs d'onde (voir

Figures 25a et 26d). De plus, les proportions de phases cristallines estimées en DRX (voir **Tableau 3**) mettent aussi en évidence une part un peu plus en grande en pérovskite $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ en P-I-N qu'en N-I-P et qui, couplé à une couche pérovskite plus épaisse dans cette première structure conduirait instinctivement à une absorbance plus prononcée vers 400 nm (région où absorbe la pérovskite MAPbCl_3 [377]). Pourtant, ce n'est pas le cas d'après ces spectres d'absorbance en **Figure 29a**. Par conséquent, un autre paramètre au moins intervient nécessairement pour rendre compte de cette observation. Il est possible qu'une quantité amorphe en $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ plus importante dans la structure de type N-I-P puisse expliquer cette observation. Cependant, cela ne concorderait pas avec les résultats précédents en DRX, où la contribution de la part amorphe apparaît identique d'une structure à l'autre (voir **Figure 28b**).

Nous pensons alors que des phénomènes optiques entrent en jeu et viennent en effet modifier les allures d'absorbances et ce, notamment dans les courtes longueurs d'onde. En effet, le taux de couverture des couches pérovskites peut également avoir un impact quant à l'allure de l'absorbance qui a tend à s'aplatir dans les courtes longueurs d'onde lorsque le taux de couverture est moindre [385]. Nous nous sommes alors concentrés sur ce paramètre ainsi que sur la morphologie de la couche pérovskite obtenue dans les deux types de structure. D'ailleurs, la faible mouillabilité de la solution de précurseurs en pérovskite sur la couche de PTAA [44] comparée à celle sur la couche de SnO_2 [386] est davantage susceptible de conduire à un taux de couverture macroscopique moindre [46]. C'est ce qui a pu être observé sur quelques-uns de nos échantillons avec par endroit de l'échantillon l'absence de couche pérovskite sur la couche de PTAA. Néanmoins, la plupart des échantillons qui ont été élaborés ont des taux de couvertures macroscopiques tout à fait correct. D'où les clichés issus du microscope optique et du MEB (électrons secondaires) en **Figures 30** afin de sonder la morphologie et le taux de couverture à des échelles plus réduites. Ces photos illustrent typiquement la surface des couches pérovskites dans les structures de types N-I-P (voir **Figures 30a et 30c**) et P-I-N (voir **Figures 30b et 30d**). Les images au microscope optique (voir **Figures 30a et 30b**) révèlent une morphologie de surface, d'aspect ridé, globalement similaire entre les deux types de structure. Les couches pérovskites respectives sont donc d'un point de vue microscopique équivalentes.

En revanche, les clichés MEB (voir **Figures 30c et 30d**) mettent en évidence une différence de morphologie entre les deux couches pérovskites issues des deux types de structures. Le taux de couverture est en effet plus faible dans le cas de la structure de type P-I-N avec davantage de trous de dimension plus grande (zones sombres encerclées sur les images), et dont certains sont probablement traversants. Ces observations indiquent donc une porosité plus grande pour la structure de type P-I-N, concordant avec l'écart en densité entre les deux structures qui a été déduit plus haut avec les courbes d'absorbance et les épaisseurs des couches pérovskites (voir **Figure 29c**). Ainsi, même si c'est à une échelle nanoscopique que s'observe ces défauts, ils ont certainement

une incidence sur les propriétés optiques de la couche pérovskite. Notamment, cette variation dans la morphologie est donc susceptible de contribuer à la différence notable en absorbance observée pour les faibles longueurs d'onde (voir **Figure 29a**).

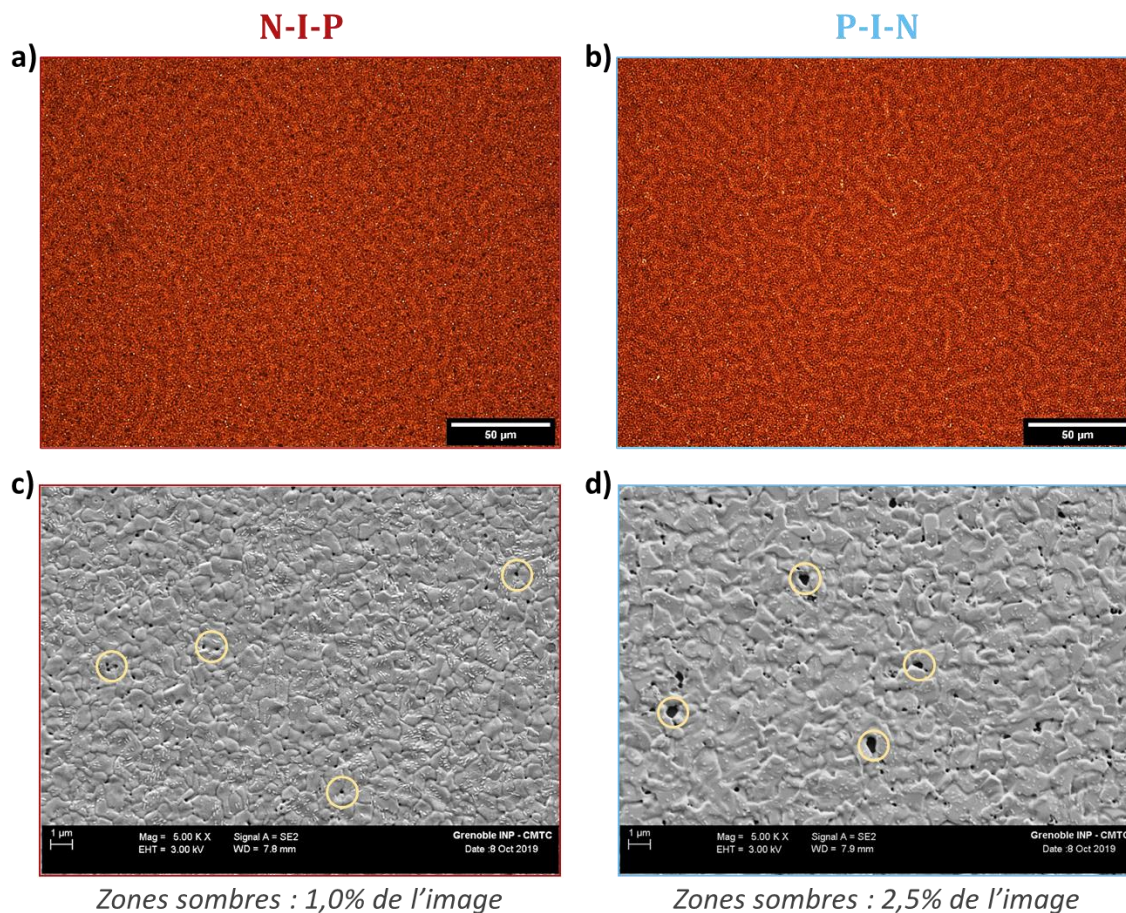


Figure 30 : Clichés obtenus (a, b) au microscope optique et (c, d) au MEB de la surface des couches pérovskites dans la structure de type (a, c) N-I-P et (b, d) P-I-N. Les zones claires sur les images prises au microscope optique et les zones sombres sur les images prises au MEB correspondent à des défauts au sein de la couche pérovskite et sont attribués à des trous. Les motifs blancs aux allures de plaquettes sur les clichés MEB sont les cristaux de PbI_2 [301].

En ce qui concerne la taille des grains, leur dimension reste relativement délicate à estimer puisque leur délimitation n'est pas évidente visuellement, en particulier en P-I-N (voir **Figure 30d**). Néanmoins, une dimension d'environ 600 nm en moyenne (± 100 nm) pour les plus gros grains peut être extrait de ces deux clichés [378] (avec peut-être des valeurs un peu plus grandes quand la pérovskite est déposée sur le PTAA). Ainsi, puisqu'une taille de grains supérieur à 100 nm semble avoir peu d'influence sur la V_{oc} [18], [387], [388], du fait de la nature même des défauts de la pérovskite [117], [117], ces grains sont suffisamment gros (notamment grâce au chlorure [70]) pour que la V_{oc} une fois en dispositif PV n'en soit que peu sensible.

En revanche, une telle morphologie (présence de trous) est généralement délétère envers les performances PV des cellules solaires [46], [389] en introduisant davantage de défauts dans la couche pérovskite [116] et de potentiels « shunts »

résultants de contact direct N / P. Cette morphologie peut d'ailleurs être considérée comme responsable quant à la limitation des performances PV de nos dispositifs pérovskites dans les deux types de structure (~10 % en PCE), alors que des efficacités plus élevées peuvent être atteintes pour des systèmes analogues [61], [98]. D'autre part, ces trous sont susceptibles d'affecter en particulier la V_{oc} [390] en introduisant une densité de défauts et donc de sites recombinants au sein de la pérovskite et notamment en surface [211], [213]. Pour autant, la V_{oc} mesurée dans la structure de type P-I-N se révèle supérieure à celle mesurée dans la structure de type N-I-P (voir **Tableau 2**) alors que des trous plus petits sont observés pour cette dernière (voir **Figures 30c** et **30d**).

Pour comprendre cette tendance inhabituelle, des mesures de PL ont alors été réalisées en demi-cellules sans et avec l'ajout de la couche d'interface supérieure (PTAA en N-I-P et SnO_2 en P-I-N). Afin de décorrélérer l'influence associée à la couche déposée et celle éventuelle du solvant utilisé pour les dépôts par enduction centrifuge, des mesures de PL ont été effectuées après imprégnation (par enduction centrifuge) de la couche pérovskite par les solvants respectifs (respectivement, chlorobenzène et butanols). L'ensemble des spectres PL sont présentés en **Figures 31a** et **31b** (respectivement, pour N-I-P et P-I-N). Il est alors possible de constater que l'amplitude du pic de PL chute dans le cas de la structure de type N-I-P alors qu'elle augmente en P-I-N après le dépôt de leur couche d'interface supérieure respective. Les spectres PL obtenus après enduction centrifuge des solvants seuls sont identiques aux spectres PL à l'état initial et prouvent que les solvants n'ont pas d'influence sur ce comportement antagoniste, et ce même si le butanol (solvant de la dispersion de SnO_2) peut dissoudre la couche pérovskite (voir V.A.1). Cela vient donc des matériaux en présence dans les solutions utilisées.

Classiquement, c'est une diminution de la PL qui est couramment observée, comme rencontrée ici dans le cas de la structure de type N-I-P (voir **Figure 31a**). Il est souvent argumenté que cette diminution vient de l'extraction supplémentaire des porteurs de charge liée à l'ajout de la couche d'interface [98], [187]. Dans notre cas d'étude, les acquisitions de PL sont obtenues en circuit ouvert, les charges ne peuvent donc pas quitter le système [391] ; elles peuvent toutefois être extraites vers les couches d'interface. Cependant, l'extraction des porteurs de charge est très rapide (dizaines de nanosecondes) [116], [212] devant le temps caractéristique de nos mesures qui est de quelques secondes. Par conséquent, il est plus vraisemblable ici que ce soit davantage de défauts présents au sein de la couche pérovskite ainsi qu'à sa surface qui contribue à l'extinction de la PL (car les défauts conduisent à des recombinaisons non-radiatives). D'ailleurs, M. Stolterfoht *et al.* mettent en avant dans leur travaux que la très grande majorité des couches interfaciales conduisent à une augmentation des défauts à leur interface avec la pérovskite [213]. Ainsi, il est avancé ici que cette extinction est principalement liée à davantage de recombinaisons assistées par pièges électroniques, notamment à l'interface de la couche pérovskite et celle du dessus, plutôt qu'à une augmentation de l'extraction des porteurs de charge (qui se produit essentiellement

dans les tous premiers instants et n'est donc pas visible). A l'inverse, une augmentation de la PL résulte d'une diminution de ces pièges électroniques [103], pouvant provenir d'un phénomène de passivation par exemple [212], [269].

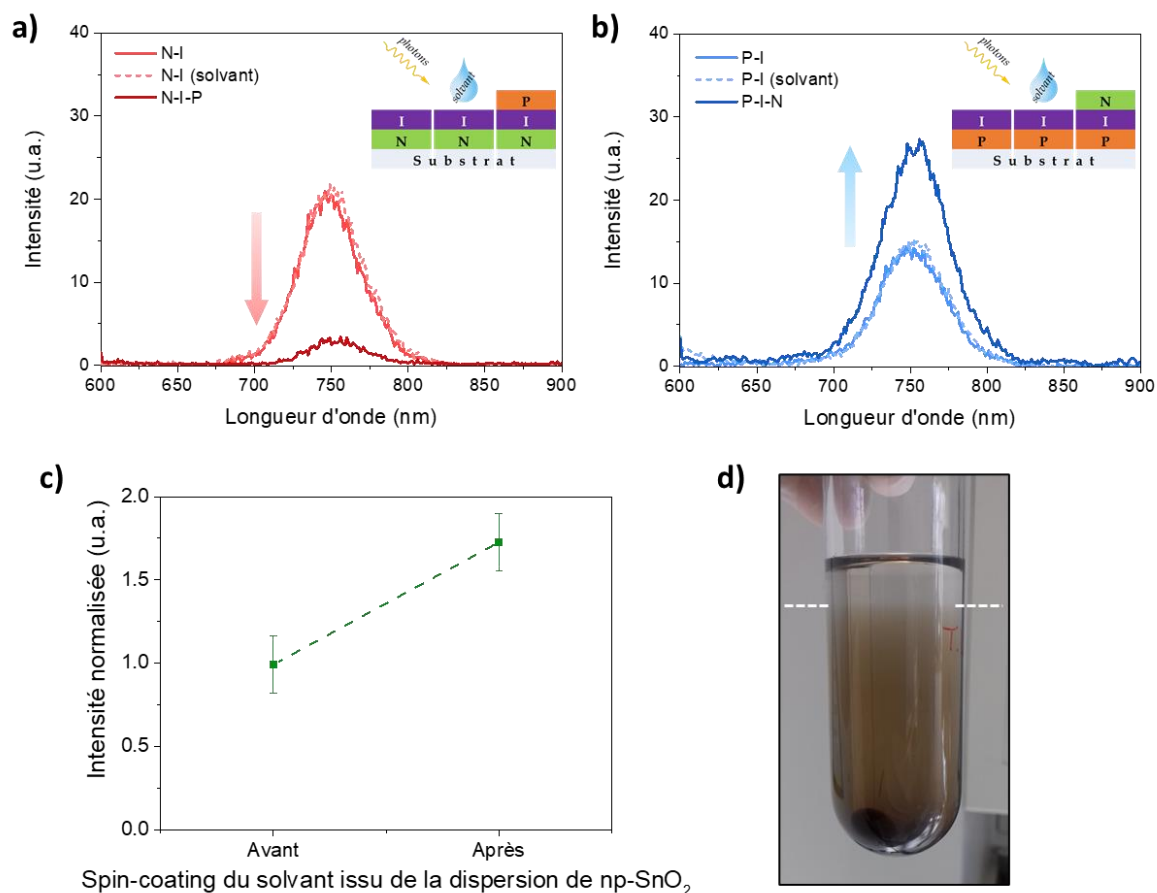


Figure 31 : Spectres de PL effectués sur des couches pérovskites dans la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N, et dans trois conditions distinctes : en demi-cellules (« N-I » et « P-I »), idem mais après dépôt de la couche d'interface supérieure (« N-I-P », i.e. PTAA et « P-I-N », i.e. SnO₂), et pareillement à cette dernière condition mais avec seulement le solvant associé (respectivement, « N-I (solvant) », i.e. CB et « P-I (solvant) », i.e. butanols). (c) Intensité de la PL entre avant et après enduction centrifuge du solvant extrait de la dispersion de nanoparticules de SnO₂ (contenant le solvant mais aussi l'agent dispersant). L'extraction a été effectuée par centrifugation dont le résultat est illustré en (d) et en prélevant ensuite le surnageant (liquide transparent au-dessus des traits blancs). Toutes les acquisitions PL ont été réalisées en éclairant du côté des couches déposées avec une longueur d'onde d'excitation de 550 nm.

C'est d'ailleurs ce qui est fortement suspecté dans le cas de la structure de type P-I-N. En effet, dans ce dernier cas, un agent dispersant détecté par RMN (voir **Figure 32**) est également déposé en même temps que les nanoparticules de SnO₂. Sa séparation par centrifugation (illustrée en **Figure 31d**) a permis d'observer de nouveau une augmentation de la PL par rapport à un échantillon témoin (voir **Figure 31c**). Des mesures de TRPL ou de PL absolue permettraient de trancher quant à un véritable effet de passivation apporté par cet agent dispersant. Toutefois, un tel phénomène d'augmentation de la PL est inhabituel et indique clairement un mécanisme sous-jacent.

Par conséquent, une autre piste a été privilégiée et est celle de la passivation qui serait apportée par l'agent dispersant de la solution de SnO_2 . En particulier, la détection par RMN de groupements chimiques relatifs à des amides (voir **Figure 32**) irait dans le sens d'une passivation de la couche pérovskite. Dans la littérature, des études montrent que les amides peuvent en effet avoir cette propriété [392], [393]. Cela résulte du fait de leur caractère de base de Lewis [393], qui a été démontré comme ayant une propriété de passivation [269]. Bien qu'il soit possible que la présence de dipôles aux interfaces (susceptible d'être apporté par l'agent dispersant) puisse également contribuer à l'amélioration de la V_{oc} (via un gain du « built-in potential ») [394], la présence de groupement(s) amide(s) au sein de l'agent dispersant semble être l'origine de l'intensification de la PL par passivation. Ce mécanisme est donc cohérent avec des valeurs de V_{oc} plus grandes observées en cellules dans la structure de type P-I-N.

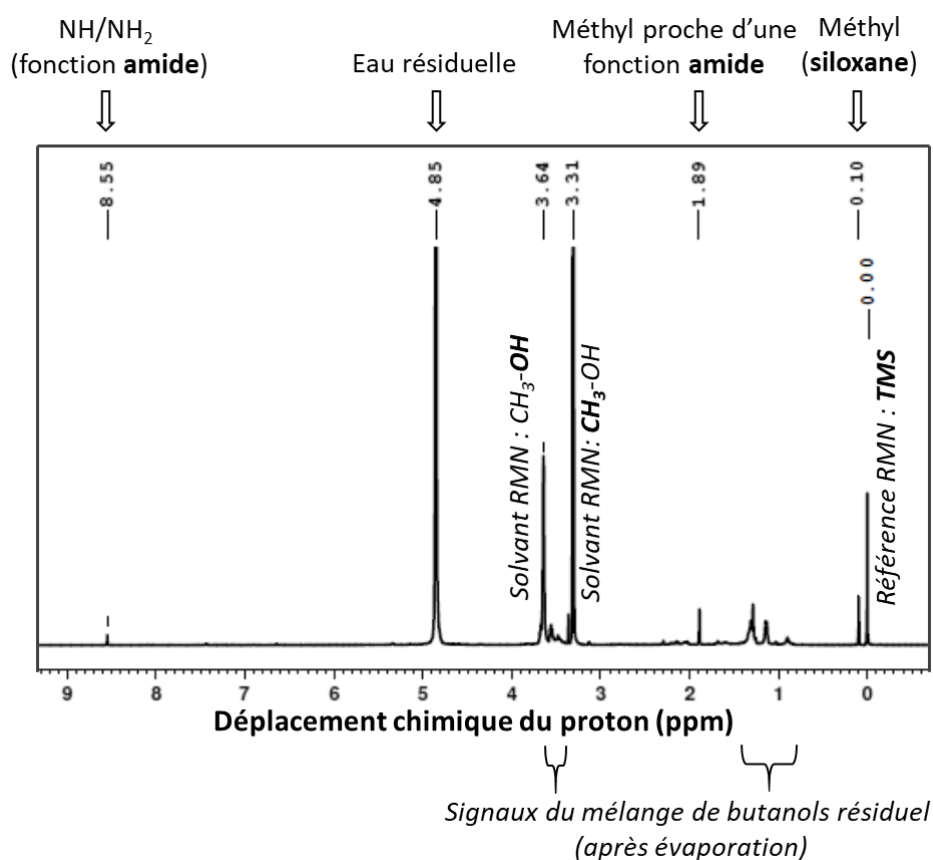


Figure 32 : Spectre RMN du proton de la solution commerciale en nanoparticules de SnO_2 après qu'elle a été centrifugée de telle sorte que le solvant (mélange butan-1-ol et butan-2-ol) analysé contenant l'agent dispersant soit séparé des nanoparticules de SnO_2 .

A.3. Conclusion intermédiaire

Pour résumer cette partie dédiée à la pérovskite simple cation $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, nous avons déterminé pour la structure de type P-I-N une durée de recuit thermique de

la couche pérovskite optimale en efficacité vers 30 min. Cet optimum est principalement dicté par une proportion particulière des phases cristallines au sein de la couche pérovskite. Nous avons aussi comparé ces dispositifs pérovskites (en cellules complètes ainsi qu'en demi-cellules) avec leurs homologues élaborés dans la structure de type N-I-P. Des rendements du même ordre de grandeur en cellules solaires (PCE vers 10 %) et des propriétés très proches en DRX notamment et relativement proche en absorbance indiquent que des mêmes caractéristiques sont partagées entre les couches pérovskites déposées sur PTAA et sur SnO₂. Toutefois, quelques divergences notables les séparent. En particulier, la morphologie de surface moins homogène et une couche pérovskite moins dense en P-I-N ont été relevées et semblent rattachées à la nature hydrophobe de la couche de PTAA, même si des tailles de grains d'environ 600 nm voire plus se forment. Enfin, des mesures de PL ont mis en évidence un comportement antagoniste inédit entre les deux types de structure, observé après l'ajout de leur couche d'interface supérieure respective. L'intensification de l'amplitude de la PL, propre à la structure de type P-I-N, apparaît comme étant dû à un phénomène de passivation par l'agent dispersant (fonction(s) amide) présent dans la dispersion de nanoparticules de SnO₂. Ce dernier résultat, bien que fortuit, est particulièrement intéressant puisqu'il peut ouvrir la voie vers une optimisation des dispositifs pérovskites selon une approche différente. En effet, il pourrait être envisagé de choisir un type de nanoparticules en particulier (SnO₂, NiO etc.) associé à un agent dispersant fonctionnalisé, c'est-à-dire pensé pour avoir un effet supplémentaire désiré (passivation, alignement énergétique, introduction de dipôles à l'interface etc.), en plus de celui assurant la dispersion et la stabilisation des nanoparticules. Ceci afin d'améliorer davantage les caractéristiques du système.

L'élaboration des dispositifs pérovskites ST a ensuite été effectuée dans ces travaux de thèse. Les résultats qui en découlent seront traités plus loin dans le **Chapitre IV (p. 168)** qui suit (partie A pour la MAPbI₃{Cl}). Toutefois, une amélioration de l'efficacité des dispositifs pérovskites, dans la structure de type P-I-N notamment, pourrait être apportée en se concentrant sur l'optimisation des couches d'interface (épaisseur et possiblement nature des couches). Cette approche n'a pas été effectuée dans cette première partie car elle a été privilégiée et réalisée dans le cadre de la seconde qui est dédiée à la pérovskite mixte, qui constitue en soi une optimisation à part entière. Cette dernière a effectivement permis de gagner notamment en rendement et en reproductibilité (voir **p. 98** et **p. 194**). La mise en place de la formulation en pérovskite mixte, dans l'ensemble maîtrisée et efficace en cellule, a été réalisée et finalisée en parallèle de ces premiers travaux de thèse et ce, par le laboratoire LMPO du CEA.

B. Pérovskite mixte : $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Cette seconde partie traite d'une autre pérovskite, dite mixte, qui comprend deux cations monovalents et deux anions (halogènes) monovalents : $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. A défaut de connaître rigoureusement la composition chimique finale de cette pérovskite après dépôt, nous garderons les lettres x et y dans la formule brute qui sera, pour plus de simplicité, aussi nommée FACsPbIBr. L'intérêt de basculer vers ce type de matériau pérovskite par rapport à la précédente est multiple et permet notamment des rendements plus élevés, de meilleures stabilités et reproductibilités [39], [359]. Par ailleurs, en modifiant les ratios des éléments et espèces chimiques qui constituent la pérovskite mixte (notamment le ratio iodure/bromure), il est possible d'ajuster l'énergie de bande interdite du matériau [137] et d'en obtenir une valeur adéquate par exemple dans le cas des applications tandems [142]. Cela dit, tous les ratios ne conduisent pas à des phases pérovskites stables (ségrégation des halogènes par exemple) [152], d'où l'usage du césium dans la littérature qui s'avère efficace pour stabiliser les matériaux pérovskites iodées et bromées en permettant entre autres d'éviter la formation de la phase delta ($\delta\text{-FAPbI}_3$) non photo-active [17]. En outre, pour plus de simplicité dans la mise en œuvre et puisque le méthylammonium est davantage susceptible d'affecter la stabilité des dispositifs pérovskites [150], [395], cette pérovskite mixte comprend ici uniquement le formamidinium et le césium. Enfin, du fait d'un mélange de solvant DMF-DMSO employé pour la solution de précurseurs en pérovskite [95], la couche pérovskite FACsPbIBr est élaborée par enduction centrifuge en une étape *via* l'usage d'un anti-solvant [27]. Une composition chimique (ratio I/Br d'environ 88 % et ratio FA/Cs d'environ 94 %) a été antérieurement définie par le LMPO au CEA dans le cadre du développement des dispositifs pérovskites dans la structure de type N-I-P (avec SnO_2 et PTAA) et avait fait ses preuves en termes d'efficacité au laboratoire. Par conséquent, la formulation de cette solution est restée inchangée, et l'influence de sa variation n'a pas été investiguée. Seule la concentration en pérovskite (*i.e.* en plomb) a pu connaître une modification au cours de la thèse en évoluant de 0,87 à 1,15 mol.L⁻¹ et sera précisée en temps voulu ; initialement et par défaut, c'est donc avec 0,87 mol.L⁻¹ que ces travaux ont débuté.

Ainsi, l'objet de cette seconde partie de chapitre concerne le développement de cette couche pérovskite mixte dans la structure de type P-I-N exclusivement, c'est-à-dire déposée sur la couche de transport de trous. Il s'agira dans un premier temps d'ajuster son protocole d'élaboration afin de maîtriser son dépôt et sa conformité lorsque le PTAA, notamment, est employé comme HTL. Puis dans un deuxième temps, l'impact de plusieurs HTL sur les propriétés de la couche pérovskite sera étudié dans le but de déterminer les conditions optimales de dépôt de la couche pérovskite. Enfin, après sélection du matériau HTL le plus prometteur et innovant parmi ceux étudiés, la

dernière sous-partie sera consacrée à une investigation plus approfondie de la cristallisation de la couche pérovskite et de son impact en dispositifs PV opaques.

B.1. Protocole d'élaboration de la pérovskite et conformité de couche

B.1.1. Problématique de conformité de couche

Pour débiter les travaux avec la pérovskite FACsPbIBr nous avons repris le même empilement en P-I-N que celui de l'étude portant sur la pérovskite simple cation, à savoir : « Verre / ITO / PTAA / Pérovskite / np-SnO₂ / Ag », comme schématisé en **Figure 33a**. De plus, le protocole de dépôt de la pérovskite mixte défini par ailleurs dans le cas de cellules PV de type N-I-P a été repris à l'identique et des couches pérovskites FACsPbIBr ont alors été élaborées sur une sous-couche de PTAA. Cependant, expérimentalement, une problématique de conformité de la couche pérovskite a d'emblée été soulevée. Des inhomogénéités à deux échelles ont effectivement été observées à l'œil nu d'une part (voir **Figure 33b**) et au microscope optique d'autre part (voir **Figure 32c**). Ces dernières auront des conséquences défavorables sur l'élaboration de cellules solaires opérationnelles.

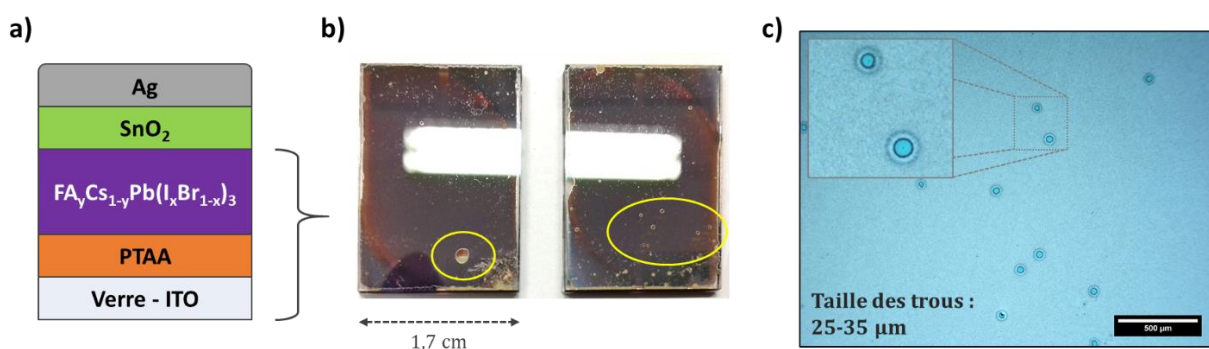


Figure 33 : (a) Schéma de l'empilement P-I-N considéré dans le cadre de cette étude pour les dispositifs pérovskites ; (b) photos de deux échantillons en demi-cellule (Verre / ITO / PTAA / pérovskite) révélant des défauts d'inhomogénéité à l'échelle macroscopique visible à l'œil nu (entourés par les cercles jaune) ; (c) image de microscopie optique en mode réflexion de la surface de la couche pérovskite mettant en évidence cette seconde échelle d'inhomogénéité avec la présence de trous d'environ 30 μm de diamètre (dimension de l'échelle : 500 μm).

La non-conformité de la couche pérovskite FACsPbIBr a pour origine la faible mouillabilité de la solution de précurseurs en pérovskite sur la couche de PTAA qui est hydrophobe [44]. Ce comportement a déjà été rencontré dans la littérature, résultant dans certains cas, à un taux de couverture très médiocre [253]. L'emploi du DMSO dans la solution de précurseurs en pérovskite joue notamment un rôle puisque le DMSO mouille moins bien le PTAA que le DMF facilitant le « dé-mouillage » de la couche pérovskite [47] (voir **Figures 33b** et **33c**). Néanmoins, en faisant abstraction de ces

trous macroscopiques, le taux de couverture de la couche pérovskite sur l'ensemble de la surface du substrat est bien plus élevée (voir **Figure 33b**) que ce qui est parfois rapporté avec de telles couches hydrophobes [46], [253]. Nous pensons l'étalement de la solution de pérovskite sur l'intégralité de la surface de la couche (et donc jusqu'au bord du substrat, avant de démarrer le programme d'enduction centrifuge) permet d'assurer un meilleur taux de couverture comme le montre la photo en **Figure 33a**, où la solution de pérovskite n'a été déposée qu'au centre de l'échantillon.

En outre, d'après l'agrandissement en **Figure 33c**, il est possible d'observer la présence d'une particule (défaut en surface du substrat) au centre des trous microscopiques. Il semble donc que des particules initient la formation de ces trous, initiation permise par la nature hydrophobe du PTAA. Malgré les différents efforts pour éliminer du mieux possible ces particules (nettoyage poussé des substrats Verre / ITO, coup de soufflette à l'azote entre chaque dépôt, filtration des solutions etc.), ces derniers persistent ainsi que les trous microscopiques qui les accompagnent. Toutefois, cela semble être propre au cas particulier de la structure de type P-I-N (lié à la nature hydrophobe du PTAA) puisque la présence de ces particules ne semble pas être un inconvénient dans le cas de la structure de type N-I-P.

Afin de résoudre cette problématique de conformité de couche, plusieurs solutions ont été étudiées dans la littérature [204], dont la plupart font intervenir une couche intermédiaire de quelques nanomètres entre l'HTL hydrophobe et la couche pérovskite (*e.g.* PFN-P2 [46], Al₂O₃ [233]). Bien que très efficace [212], cela suppose néanmoins d'employer une couche et donc une étape de dépôt supplémentaire, impliquant alors des coûts additionnels pour l'élaboration des cellules solaires. Il est également possible de modifier la solution de précurseurs en pérovskite *via* l'usage de surfactant pour gagner en mouillabilité [81]. Cependant, cette méthode requiert une quantité très faible en surfactant qui nécessite d'être attentivement contrôlée afin de ne pas impacter négativement les performances. La mise en œuvre de ces deux procédés d'élaboration peut donc s'avérer difficile pour une éventuelle industrialisation. Une méthode alternative consiste quant à elle à réaliser un traitement de surface de la couche hydrophobe afin d'améliorer l'adhérence de la solution de précurseurs en pérovskite voire sa cristallisation. Dans la littérature, un traitement par plasma d'oxygène permet d'y parvenir en modifiant la surface de la couche hydrophobe avec des groupements chimiques hydrophiles [232] et ce, tout en préservant les liaisons C-C [204]. Même si cette technique s'avère également efficace et adaptable à plus grande échelle, cela requiert de la même manière un équipement spécifique supplémentaire.

Nous avons donc procédé à une approche plus simple à mettre en œuvre, consistant en l'imprégnation de la couche hydrophobe (PTAA dans notre cas) par du DMF peu de temps avant d'utiliser la solution de précurseurs en pérovskite [83]. D'après les résultats rapportés dans la littérature, des dispositifs pérovskites peuvent être

élaborés de cette manière et présenter de hauts rendements (PCE > 17 %) [83], [204]. Le traitement de surface du PTAA adopté dans cette thèse a été réalisé par enduction centrifuge. Celui-ci s'est révélé être efficace pour éliminer les trous macroscopiques décrits plus haut, comme l'attestent les images en **Figure 34b**. Cela permet également d'être moins sensible aux effets de bord. Toutefois, les trous à l'échelle microscopique persistent et ne semblent pas être éliminés par ce type de traitement. De tels défauts n'ont en revanche pas été mentionnés par les études issues de la littérature.

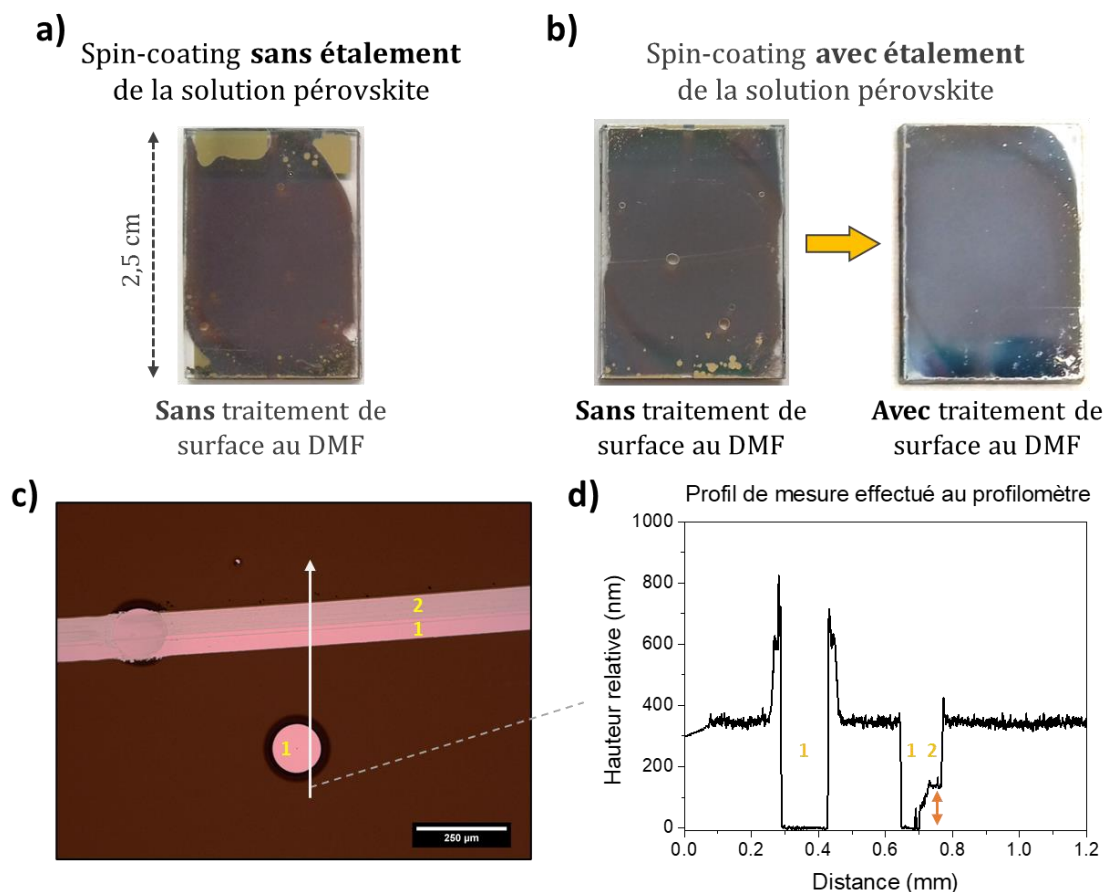


Figure 34 : (a) Photo d'une couche pérovskite (déposée sur PTAA) avec un taux de couverture plus faible lorsque la solution de précurseurs a uniquement été versée au centre du substrat avant la mise en rotation ; (b) influence du traitement de surface au DMF de la couche hydrophobe (PTAA) lorsque la solution de précurseurs a été étalée sur l'ensemble du substrat avant la centrifugation ; (c) image au microscope optique en mode transmission d'une couche pérovskite où une rayure volontaire met en évidence deux régions : région 1 dénuée des couches pérovskite et PTAA, et région 2 comprenant uniquement cette dernière. Le trou microscopique montre également la même teinte que la région 1 indiquant l'absence de PTAA pour ce type de défaut (dimension de l'échelle : 250 μm). (d) Profil de mesure effectué au profilomètre et symbolisé par la flèche sur l'image adjacente confortant l'absence de PTAA dans les trous microscopiques.

De plus, d'après des caractérisations faites au microscope optique en transmission (voir **Figure 34c**) et au profilomètre (voir **Figure 34d**), ces trous semblent traverser la couche pérovskite mais aussi celle du PTAA. Ce n'est donc pas favorable pour réaliser des cellules solaires (un test a été effectué et a conduit à des cellules

court-circuitées, voir **Annexe B1**). Cette observation se révèle être en lien avec la nature de l'anti-solvant qui correspond au chlorobenzène (CB) et qui est en effet capable de dissoudre le PTAA.

Par conséquent, nous nous sommes intéressés de plus près aux paramètres de dépôt de la couche pérovskite et en particulier à ceux relatifs à l'anti-solvant pour d'une part, éviter la dissolution éventuelle du PTAA et d'autre part, tenter d'éliminer la présence des trous microscopiques. Pour cela, la partie suivante est consacrée à l'investigation de différents anti-solvants.

B.1.2. Nature de l'anti-solvant

Du fait du mélange DMF-DMSO dans la solution de précurseurs en pérovskite, l'emploi d'un anti-solvant est une étape indispensable⁴⁷ pour pouvoir déposer une couche pérovskite de qualité en termes de cristallisation, d'homogénéité et de propriétés électroniques [31], [95]. Sans anti-solvant, dans un cas classique avec la structure de type N-I-P, la cristallisation de la couche pérovskite devient anarchique et l'inhomogénéité de la couche s'observe facilement par microscope optique (voir **Figure 35a**). Dans le cas de la structure de type P-I-N, l'hétérogénéité est plus prononcée et conduit à l'absence presque totale de la couche pérovskite (voir **Figure 35b**). Ceci est dû en particulier au caractère hydrophobe de l'HTL (PTAA ici) qui entraîne la rétraction de la couche pérovskite humide peu après la fin du programme d'enduction centrifuge, si aucun anti-solvant n'est utilisé à temps (voir **Figure 35c**; la rotation lors de l'enduction centrifuge compense cette rétraction). Ainsi, pour obtenir une couche de meilleure qualité et couvrante (voir **Figure 34b**), il est nécessaire d'employer un anti-solvant, en particulier dans la structure de type P-I-N.

Toutefois, comme il a pu être montré plus haut, cela demeure insuffisant en raison de la présence de trous de taille microscopique au sein de cette couche. D'ailleurs, la nature de l'anti-solvant (CB) aggrave la situation en dissolvant le PTAA localement en ces trous. Des alternatives au CB ont alors été investiguées en changeant notamment la nature de l'anti-solvant de telle sorte que ce dernier ne puisse pas dissoudre le PTAA. De nombreux anti-solvants ont été étudiés dans la littérature afin de déterminer ceux qui se révèlent être les plus efficaces et appropriés [27], [100]. Certains travaux ont même porté sur des mélanges de solvants pour trouver une composition chimique plus performante [102]. Il existe donc bon nombre de choix d'anti-solvants pour cette application. Dans notre cas, nous avons considéré uniquement des anti-solvants purs anhydres et restreint notre étude sur trois autres anti-solvants en plus de celui de référence (CB) : l'isopropanol (IPA), l'éther diéthylique (ED) et l'acétate d'éthyle (AE)

⁴⁷ Cette étape peut aussi être réalisée en remplaçant l'anti-solvant par un flux d'azote localisé sur la couche pérovskite humide [30].

[100]. Les deux derniers sont d'ailleurs couramment rencontrés dans la littérature car permettant aussi d'atteindre de hauts rendements [64], [212]. En outre, ils sont bien moins toxiques que le CB, ce qui est plus avantageux pour un usage à plus large échelle.

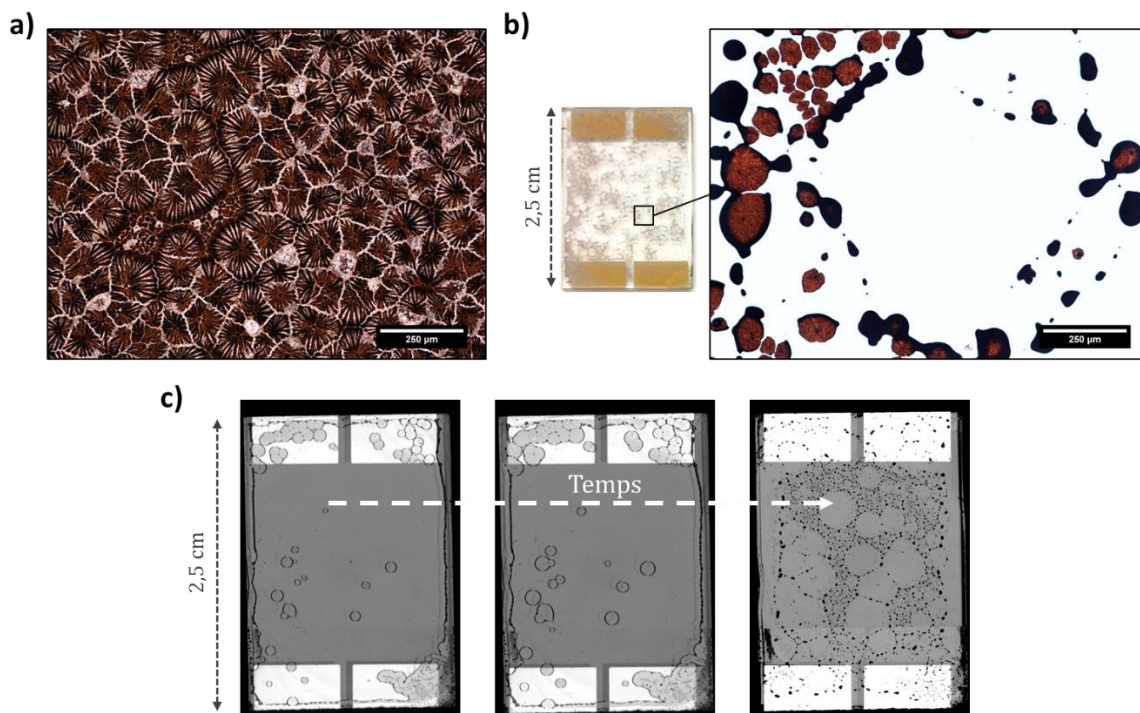


Figure 35 : Images prises au microscope optique en mode transmission de la surface d'une couche pérovskite déposée sans anti-solvant dans la structure de type (a) N-I-P (couche de type N : SnO_2) et (b) P-I-N (couche de type P : PTAA) (dimension des échelles : $250 \mu\text{m}$). (c) Evolution de la couche pérovskite encore humide sur du PTAA peu de temps après la fin du programme d'enduction centrifuge lorsqu'aucun anti-solvant n'est employé mettant en évidence la rétractation de la couche pérovskite humide durant son séchage à température ambiante.

Ainsi, sans modification du protocole de dépôt de la pérovskite ($10 \text{ s} / 1000 \text{ rpm} / 1000 \text{ rpm.s}^{-1}$, puis $20 \text{ s} / 6000 \text{ rpm} / 4000 \text{ rpm.s}^{-1}$ avec $150 \mu\text{l}$ d'anti-solvant éjectés à 5 s de la fin du programme d'enduction centrifuge), différents tests ont été effectués et dont les résultats sont rassemblés en **Figure 36**. Visuellement, l'ED conduit à une couche pérovskite non conforme d'un point de vue macroscopique alors que les autres sont bien plus couvrants et homogènes, y compris avec le CB (voir **Figure 36a**). L'ED s'est avéré ici très délicat à manipuler pendant l'expérimentation car, dès qu'il a été prélevé à la pipette électronique, ce solvant s'écoulait spontanément du cône empêchant la bonne maîtrise et la reproductibilité de son utilisation lors de l'instant où l'anti-solvant est déversé, d'où cet aspect en **Figure 36a**.

Des clichés de microscopie optique ont ensuite été réalisés sur ces mêmes couches pérovskites et révèlent de nouveau la présence de trous microscopiques quel que soit l'anti-solvant utilisé (voir **Figures 36b, 36c, 36d** et **36e**). Cependant, deux observations particulières peuvent être faites, dont la première porte sur la dimension caractéristique de ces trous. En effet, l'IPA et l'AE conduisent à des trous de diamètre

plus faible, et inférieur à $10\ \mu\text{m}$ en moyenne (voir **Figures 36b** et **36d**), par comparaison à ceux de l'échantillon de référence obtenue avec le CB, soit environ $30\ \mu\text{m}$ (voir **Figure 36e**). L'ED, quant à lui, semble conduire à l'effet inverse avec environ $35\ \mu\text{m}$ de diamètre (voir **Figure 36c**). La seconde observation porte sur la dissolution ou non du PTAA par ces anti-solvants (observable en particulier avec l'AE). Un agrandissement permet effectivement de mettre en évidence une teinte orangée à l'intérieur d'un des trous dans le cas de l'AE (voir **Figure 36d**) alors qu'avec le CB, la couleur est turquoise (voir **Figure 36e**), caractéristique d'une interférence optique attribuée ici à une épaisseur différente et donc à celle en plus du PTAA.

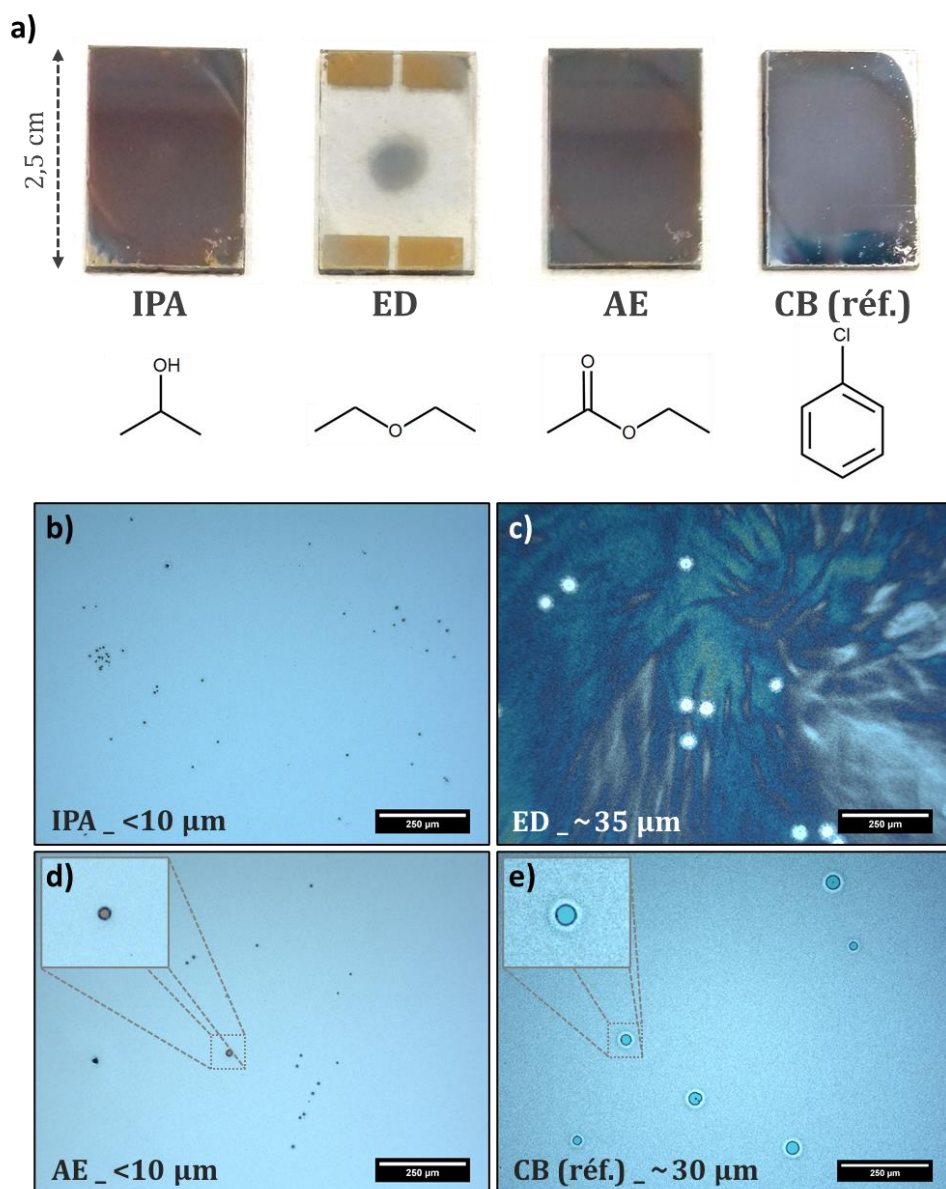


Figure 36 : (a) Photos des couches pérovskites déposées sur PTAA et obtenues avec les différents anti-solvants sélectionnés (de gauche à droite : IPA, ED, AE et CB, dont les formules topologiques sont rappelées en-dessous de chacun des échantillons respectifs) ; images de microscopie optique en mode réflexion de la surface des couches pérovskites déposées avec les anti-solvants suivants : (b) l'IPA, (c) l'ED, (d) l'AE et (e) le CB (dimension des échelles : $250\ \mu\text{m}$). Le diamètre caractéristique des trous est affiché en bas à droite de l'image correspondante. Un agrandissement dans le cas de l'AE et du CB

montre, entre ces deux cas, une teinte différente à l'intérieur de leurs trous indiquant la persistance du PTAA après l'utilisation de l'AE.

Par conséquent, nous pouvons conclure que d'une part le PTAA n'est pas dissout, en particulier, par l'AE et d'autre part que la nature de l'anti-solvant permet d'influencer la taille caractéristique des trous à l'échelle microscopique. Ce dernier point offre donc la possibilité d'avoir un degré de liberté quant à la suppression potentiellement définitive de ces trous et ce, sans ajouter d'étape supplémentaire au protocole opératoire. De plus, le fait que le PTAA ne soit pas dissout par ces anti-solvants mais que les trous persistent implique que ce n'est pas la dissolution locale du PTAA (par le CB) qui engendre l'apparition d'un trou, mais le phénomène inverse : *i.e.* l'apparition localisée d'un trou met à découvert le PTAA qui peut alors être dissout si l'anti-solvant le permet. La formation de ces trous est liée au caractère hydrophobe du PTAA couplé à la présence de défauts en surface de l'échantillon. Mais il semblerait que la nature de l'anti-solvant ait aussi un rôle puisque des trous de tailles différentes peuvent être observés.

Ainsi, d'un point de vue conformité de couche, l'IPA et l'AE apparaissent comme les meilleurs candidats parmi les anti-solvants étudiés. Bien que l'IPA permette d'atteindre une conformité de couche équivalente à celle obtenue avec l'AE pour des conditions de dépôts identiques, l'anti-solvant qui a été retenu pour poursuivre cette étude est ce dernier. Le choix de l'AE s'est notamment reposé sur les excellents résultats rapportés dans la littérature obtenus tant en cellule simple jonction [212] qu'en tandem [78], contrairement à l'IPA [101]. L'AE semble également offrir une résistance à l'humidité intéressante en particulier pour la mise en œuvre de la couche pérovskite en dehors des boîtes à gants [57]. La voie d'élaboration en boîte à gants est la plus répandue du fait de l'instabilité de la pérovskite vis-à-vis de l'eau. Enfin, l'IPA peut aussi dissoudre la phase organique de la pérovskite conduisant à une dégradation de la couche pérovskite sous forme d'une morphologie de surface plus rugueuse et d'une quantité plus grande de PbI_2 [100], confortant un peu plus notre choix.

Nous nous sommes ensuite intéressés au temps d'éjection de l'anti-solvant afin de déterminer si ce paramètre pouvait davantage améliorer la conformité de nos couches pérovskites.

B.2. Temps d'éjection de l'anti-solvant et nature de l'HTL

B.2.1. Introduction et approche

Investiguer le temps d'éjection de l'anti-solvant (TEA) afin de résoudre la problématique de conformité de la couche pérovskite s'appuie sur l'idée de l'existence d'un instant (ou d'une plage temporelle) pendant l'étape d'enduction centrifuge, et donc

d'un état particulier de la couche pérovskite humide, pour lequel il serait plus favorable d'utiliser l'anti-solvant [396]. En effet, il a été observé ici que, quand l'anti-solvant est déversé trop tôt, la couche pérovskite humide est éjectée par ce dernier conduisant à l'absence totale de la couche finale sur l'échantillon. Il faut donc éviter d'employer l'anti-solvant trop tôt sous peine de ne pas avoir de couche pérovskite déposée. Le caractère hydrophobe du PTAA ne permettrait effectivement pas une adhérence suffisante de la couche pérovskite humide pour résister au déversement de l'anti-solvant dans ces conditions, *i.e.* à la contrainte que l'anti-solvant exerce lorsque celui-ci entre en contact avec la couche pérovskite humide. En revanche, en retardant un peu le TEA, il est possible d'obtenir des couches pérovskites couvrantes (macroscopiquement). Toutefois, la présence de trous visibles au microscope optique indique que cela n'est pas le cas à cette échelle, du moins pour les TEA testés jusqu'à présent (voir **Figure 36**). Ainsi, retarder davantage le TEA pourrait être une solution pour résoudre cette problématique de conformité à l'échelle microscopique.

Dans la littérature, le TEA a déjà pu faire l'objet d'étude de quelques recherches scientifiques même si elles demeurent relativement peu nombreuses. D'après ces dernières, des modifications optiques, structurales et morphologiques ont pu être observées en variant ce paramètre. Typiquement, l'absorbance et la cristallinité de la couche pérovskite diminuent pour des TEA plus longs [104], et les grains de pérovskite sont plus gros pour des TEA courts [105]. Il semble même possible d'influencer sensiblement les niveaux d'énergie de la pérovskite [106]. Ces études ont notamment été réalisées pour déterminer une condition optimale quant à l'élaboration de dispositifs pérovskites plus efficaces. Certains ont d'ailleurs relevé un optimum dans les performances de leurs cellules solaires, optimum généralement localisé pour des TEA courts [104], [105]. Ainsi, d'après ces observations, il est davantage recommandé d'employer l'anti-solvant relativement rapidement lors de l'enduction centrifuge pour élaborer la couche pérovskite. Néanmoins, il semblerait que la formulation initiale de la solution de précurseurs en pérovskite ait aussi une forte importance [396]. En effet, les travaux de Y. Bai *et al.* mettent en évidence des rendements optimaux en fonction du TEA et ce, pour différentes formulations de la solution de précurseurs en pérovskite. Les temps optimaux des formulations les plus prometteuses sont d'ailleurs situés pour des TEA relativement longs (40 s [396]) comparés aux précédentes études (10 s [105] voire 5 s [104]). De surcroît, leurs résultats révèlent également que certaines formulations sont plus stables que d'autres permettant ainsi d'élargir la fenêtre d'utilisation de l'anti-solvant pour laquelle l'efficacité des cellules reste dans l'ensemble équivalente. Cependant, ces travaux ont tous porté sur la pérovskite MAPbI₃ et non sur une pérovskite mixte comme dans notre cas d'étude, impliquant donc des formulations de la solution de précurseurs en pérovskite intrinsèquement différentes. Les conditions de dépôt de la couche pérovskite diffèrent également des nôtres, notamment en ce qui concerne la vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge, retardant ou

raccourcissant alors le TEA. De plus, l'intervalle de ce paramètre demeure parfois étroit [106], ce qui peut sembler incomplet. Enfin, aucune mention n'a été rapportée quant à la présence de trous de taille microscopique comme il est rencontré ici (voir **Figure 33c**), probablement parce que les matériaux sous-jacents à la pérovskite sont différents du PTAA. Par conséquent, notre système d'étude peut présenter des caractéristiques qui lui sont propres en fonction du TEA. Nous serons donc amenés à considérer un intervalle d'étude large pour ce paramètre afin d'explorer toute la fenêtre de procédé qui lui est rattachée, ainsi que de pouvoir apporter une solution à cette problématique de conformité de couche. La formulation de la solution de précurseurs en pérovskite restera en revanche inchangée (concentration à 0,87 mol.L⁻¹).

Pour comprendre les implications du TEA sur les propriétés de la couche pérovskite ainsi qu'en dispositifs solaires, nous présenterons des caractérisations effectuées dans un premier temps en demi-cellules puis dans un second temps en cellules complètes. Etant donné que le PTAA conduit à une médiocre conformité de la couche pérovskite du fait de son caractère hydrophobe, nous introduirons dans cette investigation deux autres HTL supplémentaires afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. Ces deux matériaux sont le PEDOT:PSS et le TFB (voir **Figure 37**).

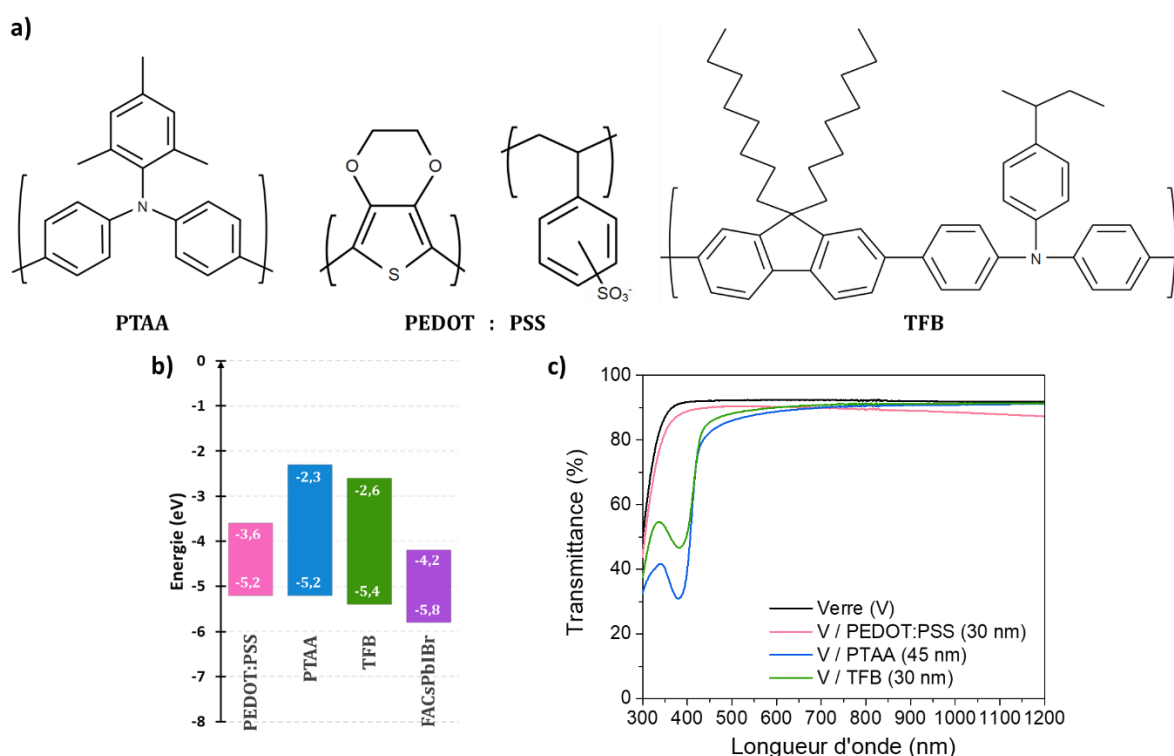


Figure 37 : (a) Formules chimiques, (b) niveaux d'énergie HOMO-LUMO et (c) transmittances des matériaux organiques de type P utilisés dans cette étude. (Les valeurs énergétiques sont tirées de la littérature et sont donc à titre d'indication [214], [251], les niveaux d'énergie fournis pour la pérovskite mixte correspondent à une formulation proche de la nôtre [188]).

Le PEDOT:PSS est, à l'inverse du PTAA, connu pour être hydrophile et avoir une très bonne mouillabilité avec la solution de précurseurs en pérovskite [44], en plus

d'être particulièrement conducteur pour un matériau organique [240]. Il est alors relativement simple de mettre en œuvre des cellules solaires pérovskites avec celui-ci. C'est d'ailleurs le premier matériau de type P qui a été utilisé pour élaborer des dispositifs pérovskites dans la structure de type P-I-N [196], lui permettant jusqu'à présent d'être abondamment rapporté dans la littérature pour le photovoltaïque pérovskite [190]. Ainsi, le PEDOT:PSS fera office ici de matériau de référence tout en étant antagoniste au PTAA du fait de son caractère hydrophile. C'est donc un choix pertinent pour les comparer dans cette étude.

Concernant le TFB, c'est un polymère organique possédant deux blocs chimiques différents (**Figure 37a**). Le premier bloc contient un groupement fluorène auquel sont rattachées deux chaînes carbonées linéaires, et le second bloc possède la même structure que celle du PTAA mais dont les groupements méthyles sont organisés différemment. Ces différences et la combinaison de ces deux blocs permettent de moduler et d'ajuster les propriétés électroniques du matériau [334], [397]. Le TFB possède ainsi des propriétés intrinsèques un peu différentes par rapport à celles du PTAA. Son niveau d'énergie HOMO est effectivement plus profond que ce dernier, avec environ -5,4 eV contre environ -5,2 eV (voir **Figure 37b**). Il présente aussi une bonne mobilité électronique ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, d'après le fournisseur) qui est généralement supérieure à celle du PTAA ($4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, d'après le fournisseur), en raison des groupements fluorènes connus pour avoir de hautes mobilités [252]. En revanche, il est aussi de nature hydrophobe comme le PTAA [251] et présente des propriétés optiques similaires comme l'illustre les transmittances des différentes couches de type P en **Figure 37c**. Dans la littérature, le TFB est davantage employé pour élaborer des diodes électroluminescentes organiques [398] que pour élaborer des cellules solaires pérovskites. Toutefois, ce matériau s'étend de plus en plus dans l'univers des pérovskites [399] et commence à être utilisé dans le PV avec une première apparition discrète en 2014 [400]. De récentes et rares études en ont d'ailleurs fait usage pour fabriquer des dispositifs pérovskites dans la structure de type N-I-P d'une part [401], [402] et P-I-N d'autre part [251]. Les hautes performances qui ont pu être obtenues mettent alors en évidence son caractère prometteur dans cette discipline. Il est donc intéressant et novateur d'inclure le TFB dans cette étude puisqu'il est relativement similaire au PTAA (propriété hydrophobe) et peu présent dans la littérature.

B.2.2. Cas des demi-cellules (avec PTAA, PEDOT:PSS et TFB)

Pour les résultats qui vont suivre, l'AE a été utilisé comme anti-solvant avec différents TEA qui sont $XX = \{5 ; 15 ; 25 ; 35 ; 45 ; 55\}$ secondes. Ces temps s'inscrivent dans le programme d'enduction centrifuge suivant : 10 s / 1000 rpm / 1000 rpm.s⁻¹ puis $XX + 5$ s / 6000 rpm / 4000 rpm.s⁻¹ (pour « durée / vitesse / accélération »). Le volume utile de l'anti-solvant reste inchangé avec 150 μl et correspond à celui du protocole de

dépôt dans le cas de la structure de type N-I-P établi au préalable avant ces travaux. Nous rappelons que la condition à 15 s correspond à la condition de référence et était ce qui avait été réalisé jusqu'à présent. Dans le cas du PTAA exclusivement, la condition à 5 s a conduit à un cas particulier où aucune couche pérovskite n'a pu être déposée, d'où l'absence de résultats associés à cette condition dans la suite de cette étude avec le PTAA. Néanmoins, un TEA à 75 s a été rajouté (uniquement avec le PTAA) afin de prendre en compte une durée suffisamment longue de sorte que l'anti-solvant n'ait plus d'effet et ainsi d'en connaître les conséquences.

Du fait du caractère hydrophile du PEDOT:PSS, aucun traitement au DMF n'a été effectué sur ce dernier avant de réaliser le dépôt de la couche pérovskite. En revanche, pour ce qui est du TFB, ce type de traitement a été requis pour obtenir un taux de couverture de la couche pérovskite sur la quasi-totalité du substrat. Toutefois, la couche de TFB déposée ici étant très fine (estimée entre 2 et 5 nm) et ayant en outre une mouillabilité un peu plus faible encore que celle du PTAA [251], l'imprégnation au DMF par induction centrifuge était inefficace pour déposer une couche pérovskite couvrante, et a donc été réalisée manuellement à l'aide d'un coton-tige imbibé de DMF et s'est avérée étonnamment efficace et reproductible (en particulier lorsque la concentration de la solution de précurseurs en pérovskite a été dans un second temps augmentée à $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$, car à $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$ la présence de dé-mouillage est restée plutôt récurrente). L'utilisation d'un coton-tige de cette manière a été évaluée comme n'ayant pas d'influence sur les résultats obtenus avec le TFB (voir [Annexe C](#)).

Afin de mesurer les variations des propriétés de la couche pérovskite en fonction du TEA, nous avons effectué des caractérisations morphologiques, optiques et structurales sur ces dernières. Ces caractérisations permettront également de déterminer le TEA optimal pour réaliser des dispositifs pérovskites performants et ce, en fonction de la nature de l'HTL.

B.2.2.1. Caractérisations morphologiques

Pour cette étude, nous allons d'abord traiter les résultats en rapport avec la morphologie de surface des couches pérovskites afin de déterminer l'existence ou non de trous à l'échelle microscopique. Ceci a donc été réalisé en fonction des trois couches conductrices de trous considérées et aux différents TEA précisés plus haut.

Dans l'ensemble, les couches pérovskites obtenues possèdent un aspect homogène et couvrant, comme illustré en **Figure 38a**. D'un point de vue macroscopique, le taux de couverture est intégral avec le PTAA et le PEDOT:PSS comme HTL et ce, quel que soit le TEA considéré (entre 5 et 55 s). Cependant, en dépit du traitement au DMF introduit plus haut, le cas du TFB conduit souvent à l'apparition de dé-mouillage dans la couche pérovskite déposée (voir **Figure 38a**).

Il est possible de remarquer que pour les TEA les plus longs, notamment à 75 s, la couche pérovskite devient grise et perd donc sa couleur brun foncé caractéristique (voir **Figure 38a**). Cela correspond à une couche pérovskite issue d'un séchage complet des solvants (DMF et DMSO) qui s'est opéré uniquement par évaporation durant la rotation de l'étape d'enduction centrifuge [106]. L'anti-solvant n'a alors plus d'effet et la couche pérovskite cristallise de manière anarchique et hétérogène comme l'illustre l'image au microscope optique en **Figure 38b**. Les clichés obtenus par microscopie optique correspondant aux couches pérovskites des autres TEA sont quant à eux regroupés en **Figure 39a** pour ceux relatifs au PTAA, en **Figure 39b** pour ceux relatifs au PEDOT:PSS et en **Figure 39c** pour ceux relatifs au TFB.

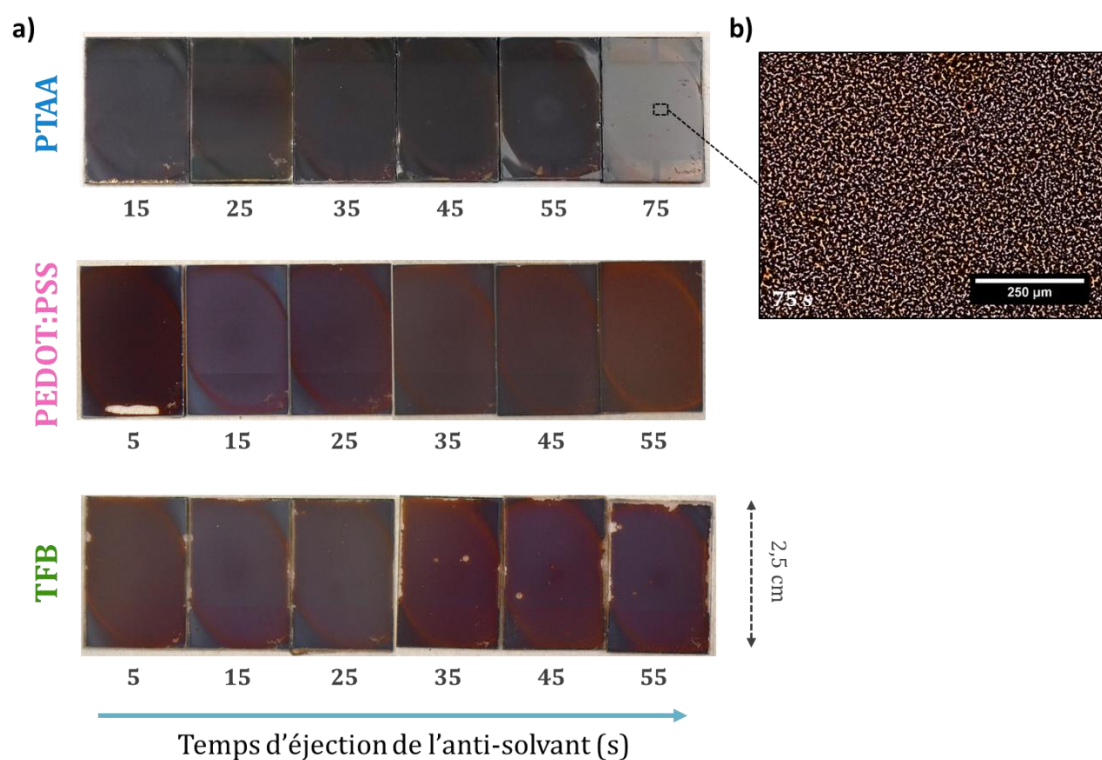


Figure 38 : (a) Photographie des couches pérovskites obtenues pour différents TEA ; (b) Image prise au microscope optique en mode transmission de la couche pérovskite à la condition à 75 s (dimension de l'échelle : 250 µm).

Dans le cas du PTAA, des trous microscopiques peuvent être observés pour les TEA à 15 et 25 s. D'après les images en **Figure 39a**, le diamètre de ces trous diminue jusqu'à devenir suffisamment petit pour ne plus être visibles au microscope optique lorsque le TEA est retardé. En quantifiant la proportion des trous sur les images au microscope optique (voir **Figure 40**), il est alors possible de considérer qu'ils sont absents pour les conditions supérieures ou égales à 35 s, sous réserve que l'anti-solvant ait encore un effet (voir **Figure 38b**). Ainsi, une fenêtre de procédé avec le PTAA et relatif au TEA peut dans un premier temps être définie entre 35 et 55 s. Toutefois, quelques zones sombres peuvent être remarquées sur l'ensemble des clichés en **Figure 39a** attestant certainement d'une cristallisation de la pérovskite localement différente.

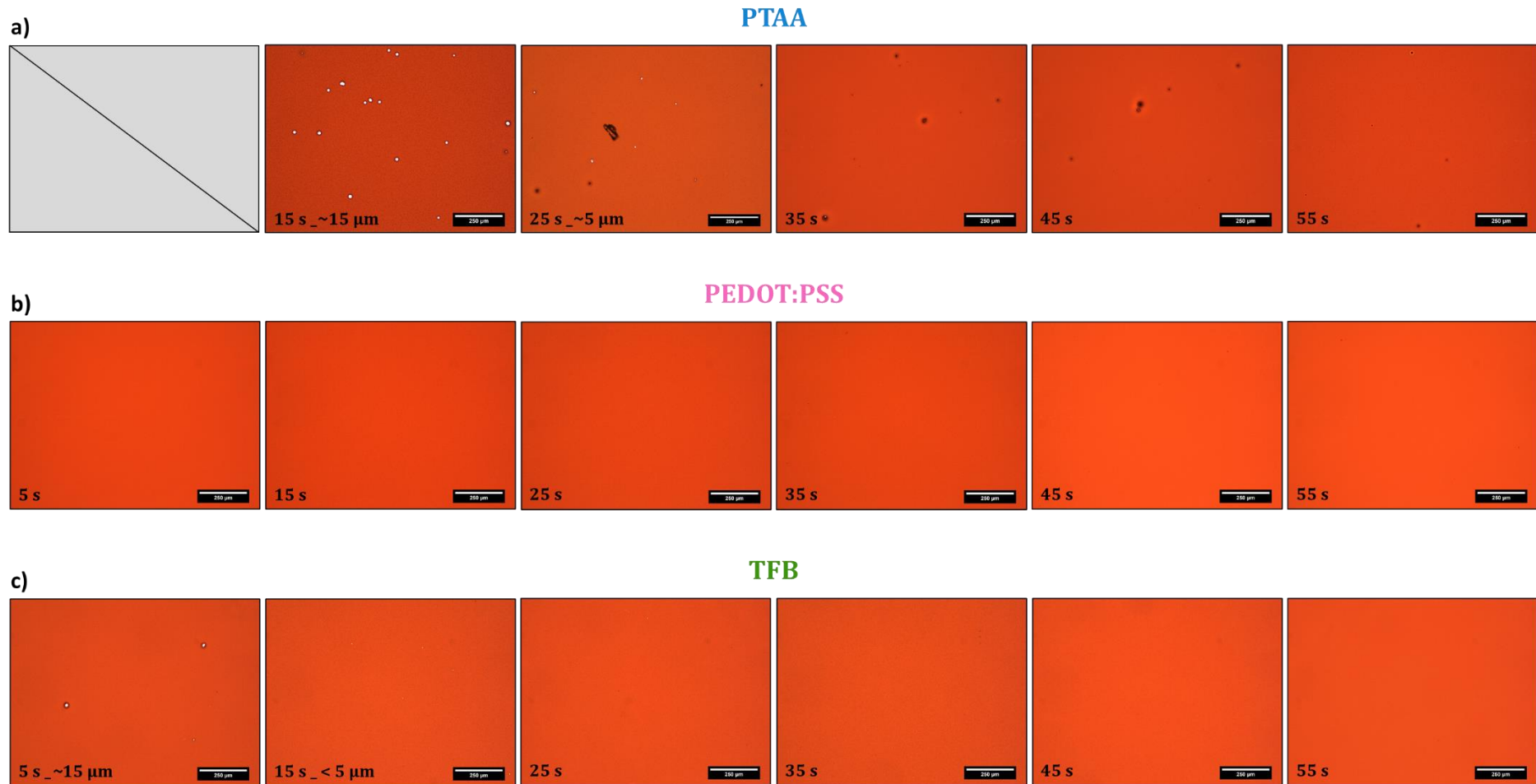


Figure 39 : Images prises au microscope optique en mode transmission des couches pérovskites élaborées pour les différents TEA (AE comme anti-solvant) étudiés en fonction de la nature de l'HTL (a) PTAA, (b) PEDOT:PSS et (c) TFB (dimension des échelles : 250 μ m). La dimension caractéristique des trous, s'ils sont présents, est notée à la suite du TEA en bas à gauche de l'image. Les clichés sont en mode transmission afin de mieux discerner ce qui relève des trous (points blancs) et non d'autres choses (points noirs).

A l'inverse du PTAA, le PEDOT:PSS ne permet pas d'observer de tels trous au microscope optique (voir **Figure 39b**). Toutes les couches sont effectivement visuellement homogènes et dénuées de trous de taille microscopique. C'est donc en accord avec son caractère hydrophile. De plus, les zones sombres pouvant être observées avec le PTAA ne sont pas présentes avec le PEDOT:PSS, supposant une meilleure qualité des couches formées sur ce dernier. Ainsi, d'un point de vue de la morphologie des couches pérovskites, la fenêtre de procédé dans le cas de ce matériau est très large et s'étend potentiellement sur tout l'intervalle étudié (de 5 à 55 s).

Enfin, malgré le fait que des trous macroscopiques existent et persistent, le TFB semble se comporter de manière analogue au PTAA puisque des trous de taille microscopique sont observés dans la condition à 5 s principalement (**Figures 39c et 40**). Toutefois, de tels défauts peuvent être encore aperçus à 15 s mais demeurent très petits et s'estompent là-aussi à mesure que le TEA s'allonge au-delà de 15s. Ainsi, il semble préférable d'éviter les conditions à 5 et 15 s pour élaborer la couche pérovskite déposée sur TFB. En outre, l'absence des zones sombres sur ces clichés suggère que les couches pérovskites déposées sur le TFB apparaissent davantage homogènes que celles obtenues avec le PTAA. Donc, la fenêtre de procédé qui peut être déduite de ces résultats (entre 25 et 55 s) est plus large que celle déduite avec le PTAA, mais demeure moindre par rapport au cas du PEDOT:PSS.

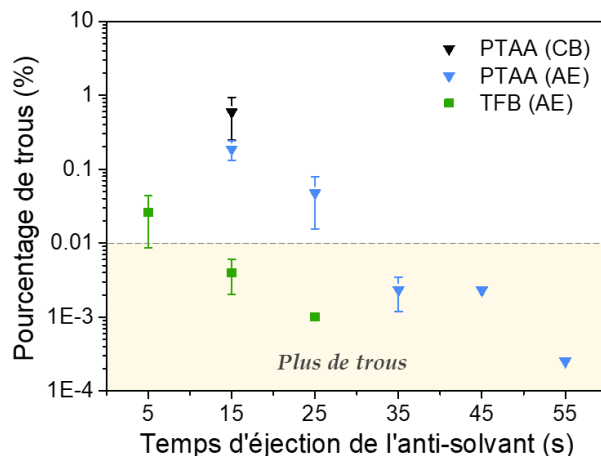


Figure 40 : Proportions moyennes des trous (en %) par rapport à la surface totale des images obtenues au microscope optique pour les trois HTL et réalisées sur un ensemble de 2 à 3 images par condition (0 % a été défini dans le cas du PEDOT:PSS du fait de l'absence de trous avec ce dernier).

Par conséquent, retarder l'action de l'anti-solvant s'avère être effectivement une solution pour résoudre cette problématique de conformité de couche à l'échelle microscopique sans introduire d'éventuelle étape ou matériau supplémentaire. Un schéma du mécanisme supposé dans le cas des couches hydrophobes est proposé en **Figure 41**. Puisque ces trous se manifestent systématiquement avec une particule en leur centre (**Figure 33c**), nous faisons l'hypothèse que c'est la contrainte exercée durant

le déversement de l'anti-solvant qui déstabilise la couche pérovskite humide, notamment au voisinage de ces particules, permettant ainsi d'amorcer localement (par hydrophobie de la couche de PTAA ou de TFB) la formation des trous.

En effet, durant l'enduction centrifuge, les solvants présents dans la couche pérovskite humide s'évaporent progressivement conduisant à une couche de plus en plus sèche. Cette couche devient alors progressivement plus concentrée en soluté et par conséquent plus visqueuse [403]. Elle peut ainsi être perçue comme étant plus « rigide » et donc moins susceptible d'être affectée par ce phénomène de « dé-mouillage » lorsque l'anti-solvant est déversé. La rétractation de la couche pérovskite humide sur la couche hydrophobe en serait également moins prononcée (symbolisée par les flèches marrons de taille différente sur le schéma en **Figure 41** aux étapes 2 et 3). D'où le fait que retarder le TEA puisse conduire à des trous de taille réduite voire à leur disparition.

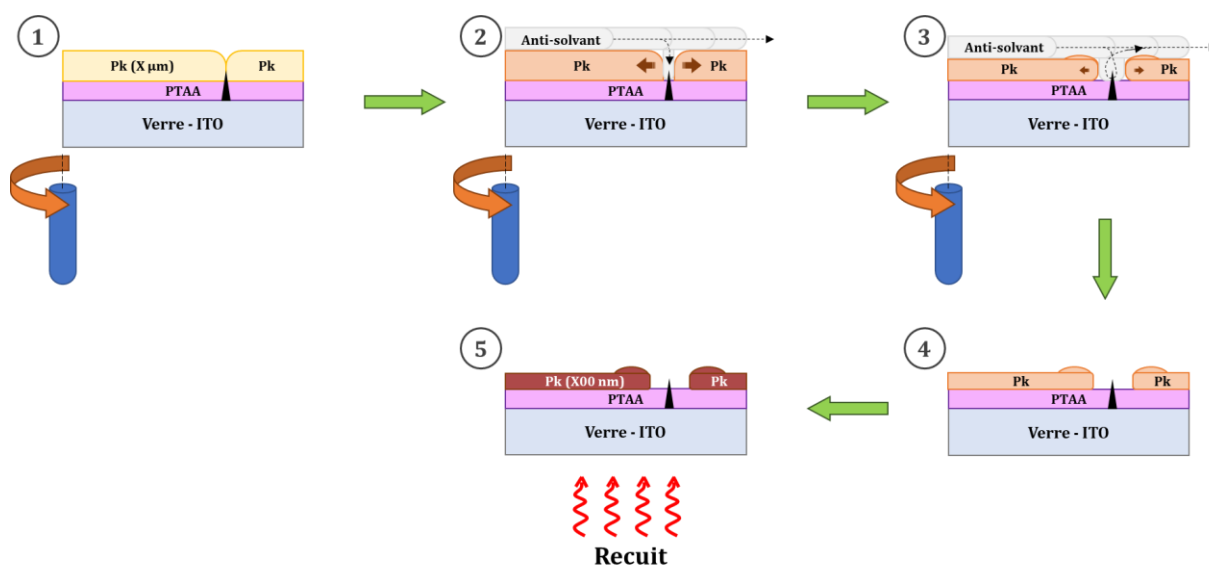


Figure 41 : Schéma en coupe du probable mécanisme de formation des trous microscopiques lors de l'utilisation de l'anti-solvant. (1 à 2) Une durée de rotation insuffisante lors de l'enduction centrifuge avant l'emploi de l'anti-solvant conduirait à (2) une déstabilisation accrue de la couche pérovskite humide au voisinage d'un défaut ou particule en surface du substrat (triangle noir). (3) Parallèlement, l'anti-solvant engendre subitement de nombreuses nucléations au sein de la couche pérovskite, ce qui aurait pour effet de grandement freiner la rétractation de cette couche à l'endroit du défaut. (4) Le trou serait alors finalisé après la fin de l'action de l'anti-solvant et persisterait sans évolution particulière après la fin du programme d'enduction centrifuge et ce, avant d'être définitivement « figé » lors (5) du recuit thermique. Au-delà d'une certaine durée de rotation, l'étape (2) d'initiation du « dé-mouillage » ne se déroulerait pas et conduirait donc à une couche pérovskite conforme.

B.2.2.2. Caractérisations spectrales

En ce qui concerne les propriétés optiques des couches pérovskites présentées précédemment, des mesures d'absorbance ont été effectuées et sont rassemblées en **Figure 42**. A la manière des spectres d'absorbance avec la pérovskite simple cation, l'ensemble de ceux présentés ici possède des allures similaires avec notamment deux sauts d'absorption principaux situés vers 770 nm (contribution de la pérovskite

FACsPbIBr) et 500 nm (contribution de la pérovskite FACsPbIBr et du PbI_2). Un troisième saut vers 400 nm peut être distingué (notamment à 75 s dans le cas du PTAA), mais ne l'est pas de manière systématique en raison de la sensibilité de l'équipement pour des absorbances aussi élevées. Néanmoins, nous pouvons préciser que la $\delta\text{-FAPbI}_3$ peut absorber dans cette gamme [164] ainsi que les HTL tels que le PTAA et le TFB (voir **Figure 37c**). De plus, les épaisseurs qui ont été mesurées par profilométrie se sont révélées être indépendantes du TEA avec environ 330 nm dans le cas du PTAA et environ 260 nm dans les cas du PEDOT:PSS et du TFB.

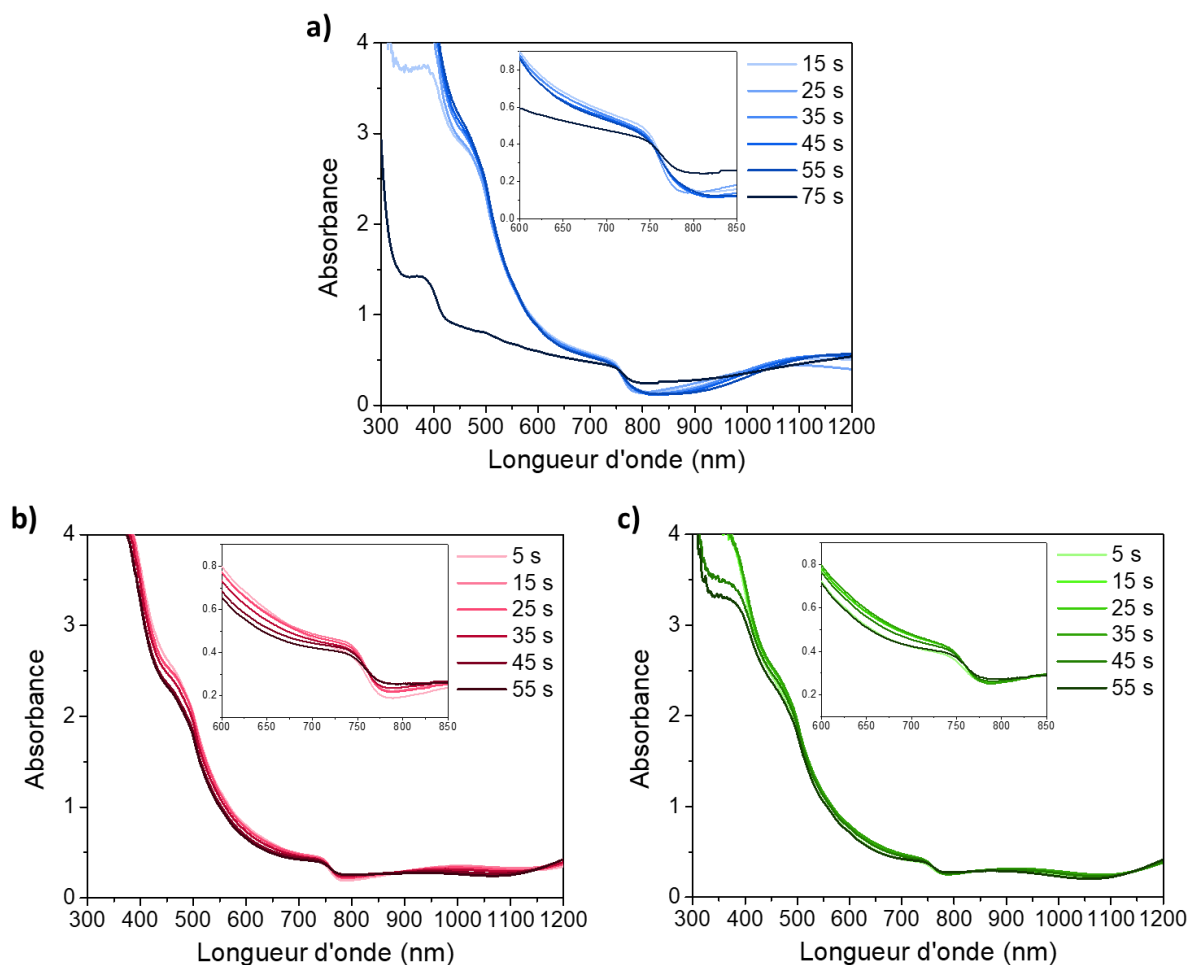


Figure 42 : Spectres d'absorbance des couches pérovskites obtenues pour les différents TEA étudiés dans le cas (a) du PTAA (en bleu), (b) du PEDOT:PSS (en rouge) et (c) du TFB (en vert). Un agrandissement du seuil d'absorption de la pérovskite FACsPbIBr est également inséré au sein de chacun des graphes respectifs.

Dans le cas du PTAA, chaque condition entre 15 et 55 s, conduit à des spectres d'absorbance des couches pérovskites similaires dans l'ensemble (voir **Figure 42a**). Dans les détails, retarder le TEA induit une très faible diminution de l'absorbance peu après le seuil d'absorption de la pérovskite (voir l'agrandissement en **Figure 42a**), ainsi qu'une légère augmentation aux courtes longueurs d'onde (400-500 nm). Cela dit, les variations restent modérées et donc les propriétés optiques de ces couches pérovskites

sont globalement équivalentes quelle que soit la condition utilisée (15-55 s). Il en résulte que l'énergie de bande interdite optique de la pérovskite FACsPbIBr, extraite par la méthode de Tauc (**Figure 43a**), est aussi équivalente et située vers 1,60-1,61 eV, pour les conditions entre 15 et 55 s (**Figure 43c**). Il n'y a donc pas d'indication particulière quant à choisir une condition plutôt qu'une autre pour déposer la couche pérovskite sur le PTAA, en se basant sur ces résultats d'absorbance. Peut-être que la légère baisse décrite plus haut soutiendrait davantage l'emploi d'un temps court pour le TEA. Lorsque l'anti-solvant n'a plus d'effet (cas de la condition à 75 s), l'absorbance baisse drastiquement et reste relativement plate après le saut d'absorption de la pérovskite, en accord avec la littérature [105] du fait de sa morphologie particulière (voir **Figure 38b**) [385]. Le gain d'absorbance vers 400 nm (visible entre 15 s et les autres) correspond essentiellement à la contribution du PTAA (voir **Figure 37c**). Car même si la phase delta (δ -FAPbI₃) absorbe également dans cette gamme spectrale [164] et peut se former dans le cas de cette pérovskite mixte, cette phase reste généralement faible en quantité du fait de la présence du césium [17] (confirmé en DRX ; voir **p. 120**).

En ce qui concerne les résultats associés au PEDOT:PSS (voir **Figure 42b**), les spectres d'absorbance sont, de la même manière, similaires dans l'ensemble. Il est cependant possible de constater une baisse légère et progressive de l'absorbance sur toute la gamme spectrale où absorbe la pérovskite à mesure que le TEA s'allonge. La condition à 5 s possède quant à elle un seuil d'absorption moins prononcé en commençant un peu plus bas que dans le cas des autres conditions, (voir l'agrandissement en **Figure 42b**). Ainsi, afin de maximiser l'absorbance de la couche pérovskite déposée sur PEDOT:PSS, une condition optimale semble se dessiner vers des TEA courts, plus précisément au voisinage de 15 s. Ces observations et tendances sont par ailleurs comparables à celles rapportées dans les quelques études faites à ce sujet avec la même couche de transport de trous [104], [105] (en dépit d'un matériau pérovskite différent). Pareillement, les énergies de bande interdite optique pour chacune de ces conditions ont été calculées à l'aide des diagrammes de Tauc, présentés en **Figure 43b**. Une valeur d'environ 1,60 eV a pu être déterminée et demeure inchangée quelle que soit la condition employée (voir **Figure 43c**) ; seule une très faible diminution semble être observée lorsque le TEA s'allonge.

Enfin, au sujet des variations d'absorbance de la couche pérovskite en fonction du TEA avec le cas du TFB, un comportement analogue à ce qui précède est également observé *i.e.* l'absorbance passe aussi par un maximum (voir **Figure 42c**). En effet, cette dernière augmente « rapidement » entre les conditions à 5 et 15 s, pour ensuite être équivalente dans l'intervalle de 15 à 35 s, avant de chuter au-delà de 35 s, comme dans le cas des autres HTL. De plus, les diagrammes de Tauc respectifs à ces spectres d'absorbance (voir **Figure 41c**) conduisent dans l'ensemble à une énergie de bande interdite optique comprise entre 1,58 et 1,59 eV et ce, quel que soit le TEA. Seules les conditions extrêmes à 5 s et 55 s s'écartent des autres avec les valeurs d'énergie de

bande interdite les plus faibles (1,58 eV). Par conséquent, à la suite de ces observations optique un intervalle relativement large (15 s à 35 s) peut être déduit pour définir un TEA approprié afin de déposer la couche pérovskite sur le TFB.

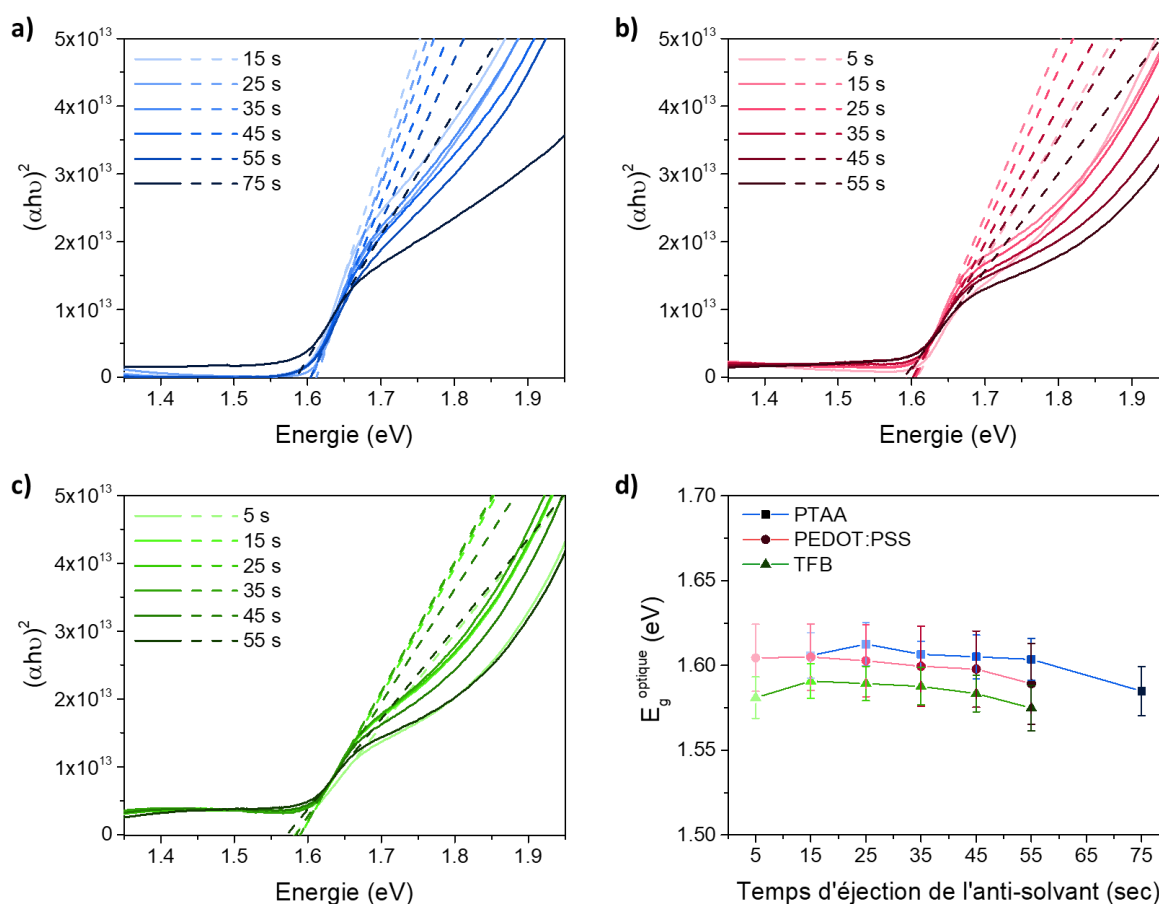


Figure 43 : Diagrammes de Tauc calculés pour le saut d'absorption de la pérovskite FACsPbI₃Br dans chacune des conditions (trait plein) et leur régression linéaire correspondante (trait en pointillé) dans le cas (a) du PTAA (en bleu), (b) du PEDOT:PSS (en rouge) et (c) du TFB (en vert). (d) Energies de bande interdite optique de la pérovskite FACsPbI₃Br extraites des diagrammes de Tauc qui précèdent.

Les valeurs d' E_g sont du même ordre de grandeur pour les différentes pérovskites (voir **Figure 43**), et la différence observée demeure à la limite du significatif. Les variations d'absorbance des couches pérovskites en fonction du TEA suivent également dans l'ensemble une même tendance qu'elles soient déposées sur une couche de PTAA, de PEDOT:PSS ou de TFB. De manière générale, bien que l'amplitude de variation demeure relativement faible, l'absorbance tend effectivement à décroître à mesure que le TEA est retardé. De plus, il semblerait ainsi qu'un optimum en absorbance soit présent quelle que soit la couche de transport de trou sur laquelle la couche pérovskite croît. Cet optimum semble d'ailleurs généralement localisé vers des TEA courts (moins flagrant avec le PTAA du fait de l'absence de couche pérovskite à la condition à 5 s), mais serait possiblement différent d'un cas à l'autre.

Pour compléter ces résultats, des mesures de PL spectrales ont également été

menées et ont conduit aux spectres de PL normalisés présentés en **Figures 44a, 44c et 44e** pour les cas respectifs du PTAA, PEDOT:PSS et TFB. L'évolution de leurs aires (cette fois-ci normalisées par la densité optique de l'échantillon correspondant) en fonction du TEA sont aussi présentées, respectivement, en **Figures 44b, 44d et 44f**.

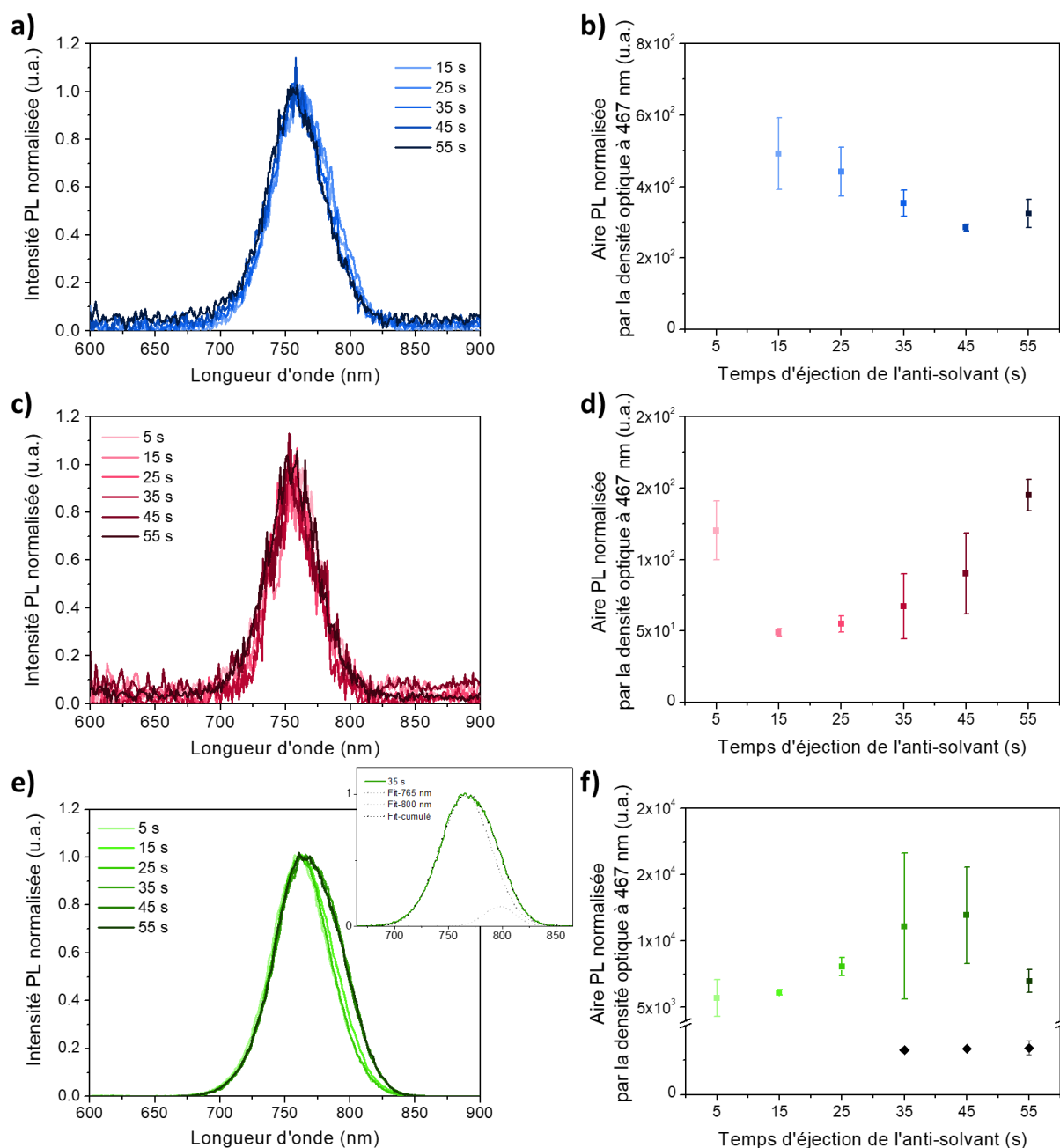


Figure 44 : (a, c, e) Spectres de PL normalisés et (b, d, f) aires des pics de PL (normalisées par la densité optique de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation) en fonction du TEA dans le cas (a, b) du PTAA, (c, d) du PEDOT:PSS et (e, f) du TFB (ces aires sont extraites via un ajustement gaussien). L'illumination des échantillons a été effectuée côté couches à la longueur d'onde d'excitation de 467 nm. Le graphe inséré en (e) présente la PL pour un TEA de 35 s ajustée par une double gaussienne (trait en pointillé).

Concernant les cas du PTAA et du PEDOT:PSS, la position des pics de PL, centré aux environs de 765 nm, est invariante par rapport au TEA (voir **Figures 44a** et

44c). Seul un très faible décalage vers le bleu semble se dessiner en retardant le TEA lorsqu'il s'agit du PTAA (voir **Figure 44a**). Cette invariance est aussi valable avec le TFB mais pour un intervalle de TEA réduit qui est compris entre 5 et 25 s inclus (voir **Figure 44e**). En revanche, au-delà de cet intervalle (*i.e.* de 35 à 55 s inclus), un épaulement des pics de PL peut être observé pour les plus grandes longueurs d'onde, suggérant la présence d'un second pic de PL. Un ajustement (ou « fit ») a été réalisé à l'aide de deux courbes de Gauss sur ces spectres PL et a mis en évidence un second pic situé juste en dessous de 800 nm (voir **Figure 44e**). Aucune observation de la sorte n'a en revanche pu être relevée dans le cas du PTAA et du PEDOT:PSS, quel que soit le TEA.

Ce nouveau pic semble donc indiquer potentiellement la présence d'une autre phase qui se formerait alors au-delà d'un certain TEA (entre 25 et 35 s) et ce, uniquement dans le cas du TFB. Cette autre phase pourrait être de la FAPbI₃ car la position de sa PL peut être rencontrée dans cette gamme de longueur d'onde, d'après la littérature [395], [404]–[406]. Par ailleurs, la position de la PL varie également avec l'ajout du césium [395] ainsi que l'ajout du bromure [406]. Des proportions différentes pourraient alors également engendrer des pics de PL équivalents en longueur d'onde aux alentours de 800 nm [395], [406], comme dans notre cas d'étude. Par conséquent, il est aussi possible qu'il s'agisse d'une autre phase pérovskite présente au sein de la couche active et dont la composition chimique est différente de celle classiquement rencontrée jusqu'à présent (mais avec des proportions encore indéterminées). De plus, à défaut d'une nouvelle phase, ce nouveau pic de PL pourrait également refléter la présence de pièges électroniques localisés précisément à un état énergétique particulier, localisé au sein de l'énergie de bande interdite de la pérovskite. Les résultats de DRX qui suivent pourront nous éclairer sur cette observation en PL. Dans tous les cas, il semble préférable d'éviter cet intervalle de TEA (≥ 35 s) pour le cas particulier du TFB.

En ce qui concerne les variations d'amplitude de ces pics de PL (voir **Figures 44b, 44d et 44d**), il est intéressant de noter que celle-ci varie en fonction du TEA d'une part et en fonction de l'HTL d'autre part. Typiquement, le PEDOT:PSS conduit à un minimum de PL à 15 s avant d'augmenter de nouveau en retardant le TEA (voir **Figure 44d**). C'est d'ailleurs une tendance relativement similaire dans le cas du TFB où la PL augmente également avec des TEA plus longs, mais semble brusquement chuter à 55 s (voir **Figure 44f**). Le nouveau pic situé vers 800 nm reste quant à lui invariant (entre 35 et 55 s ; voir graphe inséré en **Figure 44f**). Le cas du PTAA semble à l'inverse conduire à une diminution de l'intensité de la PL avec le TEA (voir **Figure 44b**). Et enfin, l'ordre de grandeur de l'amplitude de la PL est le plus faible dans le cas du PEDOT:PSS et le plus élevé dans le cas du TFB. Ces variations révèlent donc que des cinétiques de recombinaison radiatives (recombinaisons bande à bande) et non-radiatives (recombinaisons de surface, assistées par des pièges, Auger etc., et potentiellement transfert des charges à l'interface de type P) sont différentes en modifiant la nature de l'HTL mais aussi que les caractéristiques optoélectroniques de la couche active sont

modulées en variant le TEA. Des PL intenses (en circuit ouvert [391]) supposent que le taux de recombinaison radiative l'emporte sur le taux de recombinaison non-radiative, ce qui est théoriquement plus favorable en dispositifs PV puisque les recombinaisons non-radiatives impactent surtout la V_{oc} [116], [407] (le transfert des charges n'est pas censé être visible ici [212]). Il est toutefois à préciser que cela est valable notamment pour des mesures de PL absolue [212], où chaque photon émis par la pérovskite et quittant l'échantillon est capté, ce qui n'est pas le cas ici (fluorimètre non-équipé d'une sphère d'intégration). Ainsi, ce dernier point, ajouté à la multitude des mécanismes de recombinaison intervenant en PL, dont certains antagonistes, limitent l'interprétation de ses variations. Ces résultats ne peuvent donc pas être décisives sur le choix d'un TEA (ou d'un HTL) plus optimale qu'une (qu'un) autre (respectivement).

B.2.2.3. Caractérisations structurales

Les analyses structurales, réalisées à l'aide de la DRX, ont été effectuées pour déterminer les phases cristallines en présence dans ces différentes couches pérovskites. Ces caractérisations permettent également d'éclairer plus précisément la(les) condition(s) optimale(s) à employer pour le TEA. Les diffractogrammes sont compilés en **Figure 45a** dans le cas du PTAA, en **Figure 45b** dans le cas du PEDOT:PSS et en **Figure 45c** dans le cas du TFB. Trois phases cristallines, dont deux principales, ont alors été détectées et sont présentes en plus ou moins grande quantité selon les conditions.

Avant de s'intéresser à leurs variations, commençons d'abord par attribuer les pics de diffraction détectés à leur phase cristalline respective. Le pic de diffraction situé vers $12,7-12,8^\circ$ (en 2θ), similaire à celui observé avec la MAPbI_3 , est communément attribué à la phase de PbI_2 [406]. Il est aussi à noter que la présence de bromure au sein de la solution de pérovskite est quelques fois rapportée comme pouvant former avec l'iodure une solution solide de la forme PbX_2 (X correspondant à I et Br), généralement détectée pour des valeurs de 2θ d'environ $13,1-13,2^\circ$ [83], [408]. Cependant, puisque le PbI_2 et le PbBr_2 cristallisent habituellement dans deux structures cristallines différentes (respectivement, trigonal [409] et orthorhombique [410]) et puisque notre pic de diffraction ne correspond pas à ce qui a été rapporté pour le PbX_2 , il est plus vraisemblable que cette phase soit majoritairement du PbI_2 . D'ailleurs, deux autres pics de diffractions situés aux environs de $25,7^\circ$ et de $38,9^\circ$ sont également assignés au PbI_2 . Ensuite, les autres pics de diffractions présents sur ces diffractogrammes en **Figure 45** sont pour la plupart attribués [188], [406] à la phase pérovskite $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, qui est donc la phase cristalline majoritaire. Ces pics de diffractions révèlent diverses orientations cristallines présentes simultanément au sein de la couche pérovskite avec (00ℓ) comme orientation privilégiée dont les différents ordres de diffraction sortent vers $14,1^\circ$ (001), $28,4^\circ$ (002) et $43,1^\circ$ (003). Dans l'intervalle présenté ici, quatre autres orientations de la phase pérovskite FACsPbIBr peuvent être détectées et sont selon $(0\ell\ell)$ avec $20,0^\circ$ (011), $40,6^\circ$ (022), selon $(\ell\ell\ell)$ avec $24,5^\circ$ (111) et $50,3^\circ$ (222), selon $(0k\ell)$ avec

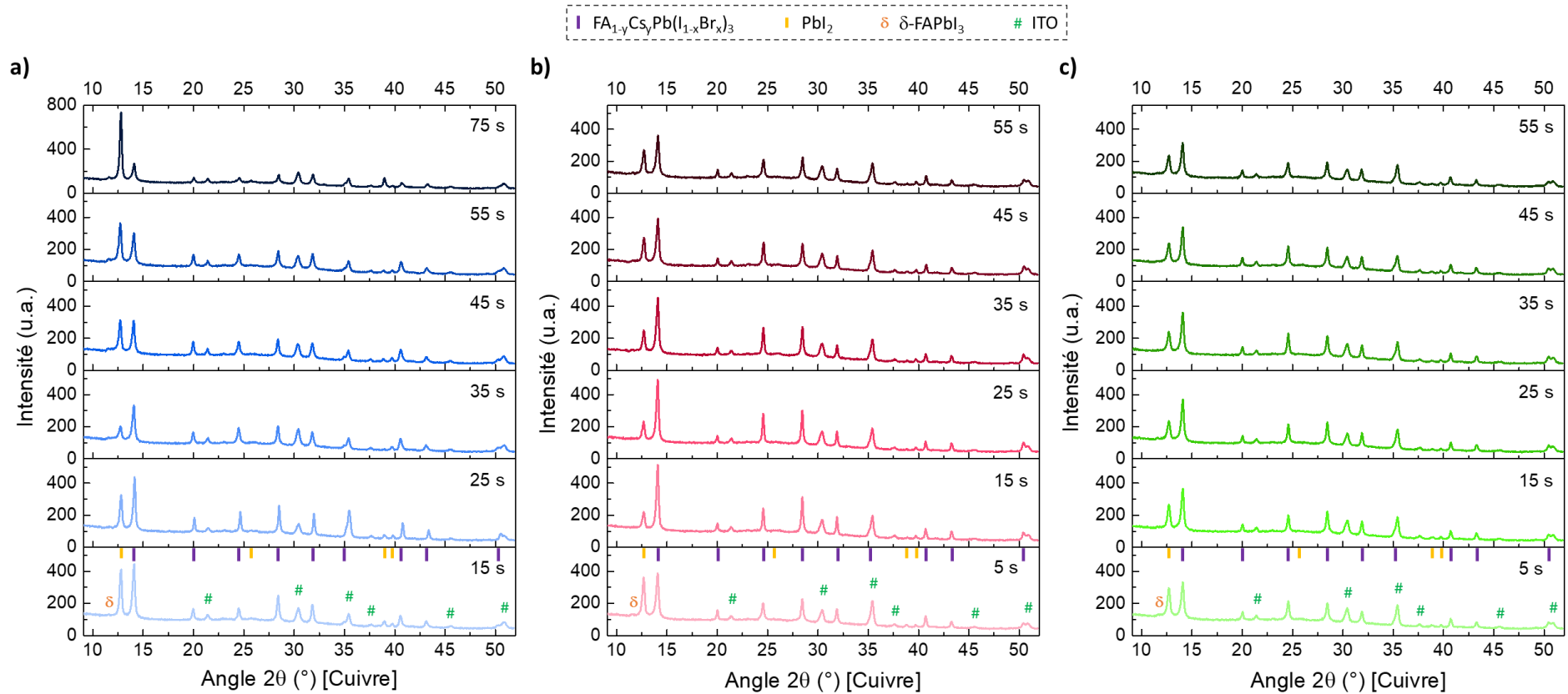


Figure 45 : Diffractogrammes des couches pérovskites élaborées pour différents TEA dans le cas (a) du PTAA (en bleu), (b) du PEDOT:PSS (en rouge) et (c) du TFB (en vert). Outre les pics de diffractions correspondants à l'ITO, trois phases cristallines principales sont détectées : $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, PbI_2 et $\delta\text{-FAPbI}_3$.

31,8° (012) et selon (hkl) avec 35,4° (112). Bien que la composition chimique réelle de notre pérovskite mixte ne soit pas rigoureusement connue, l'ordre de grandeur peut être néanmoins estimée à $\text{FA}_{0,94}\text{Cs}_{0,06}\text{Pb}(\text{I}_{0,88}\text{Br}_{0,12})_3$ en se référant à la formulation de la solution de précurseurs en pérovskite utilisée. Ainsi, comme la pérovskite $\text{FA}_{0,94}\text{Cs}_{0,06}\text{Pb}(\text{I}_{0,88}\text{Br}_{0,12})_3$ partage la même structure cristalline que celle de la pérovskite FAPbI_3 (soit la structure cubique) [137], [164], l'assignement des pics de diffraction a pu être réalisé à l'aide de celles de la phase pérovskite FAPbI_3 pure [411]. Les pics sont alors simplement décalés vers des angles plus grands (pour la FACsPbIBr) à cause d'une maille cristalline plus étroite du fait que le bromure soit plus petit que l'iodure. Enfin, la dernière phase qui peut être observée, et qui est la moins présente quelle que soit la condition, est la phase $\delta\text{-FAPbI}_3$ située vers 11,7-11,8° en 2θ [162].

Bien que les phases cristallines en présence soient identiques pour chaque TEA et couches de transport de trous considérés, les intensités des pics de diffraction suggèrent des quantités cristallines différentes d'une condition à l'autre. Au travers des diffractogrammes présentés en **Figure 45**, ce sont essentiellement les phases cristallines relatives à la pérovskite FACsPbIBr et au PbI_2 qui varient le plus, selon leurs aires des pics de diffraction principaux (voir **Figure 46**).

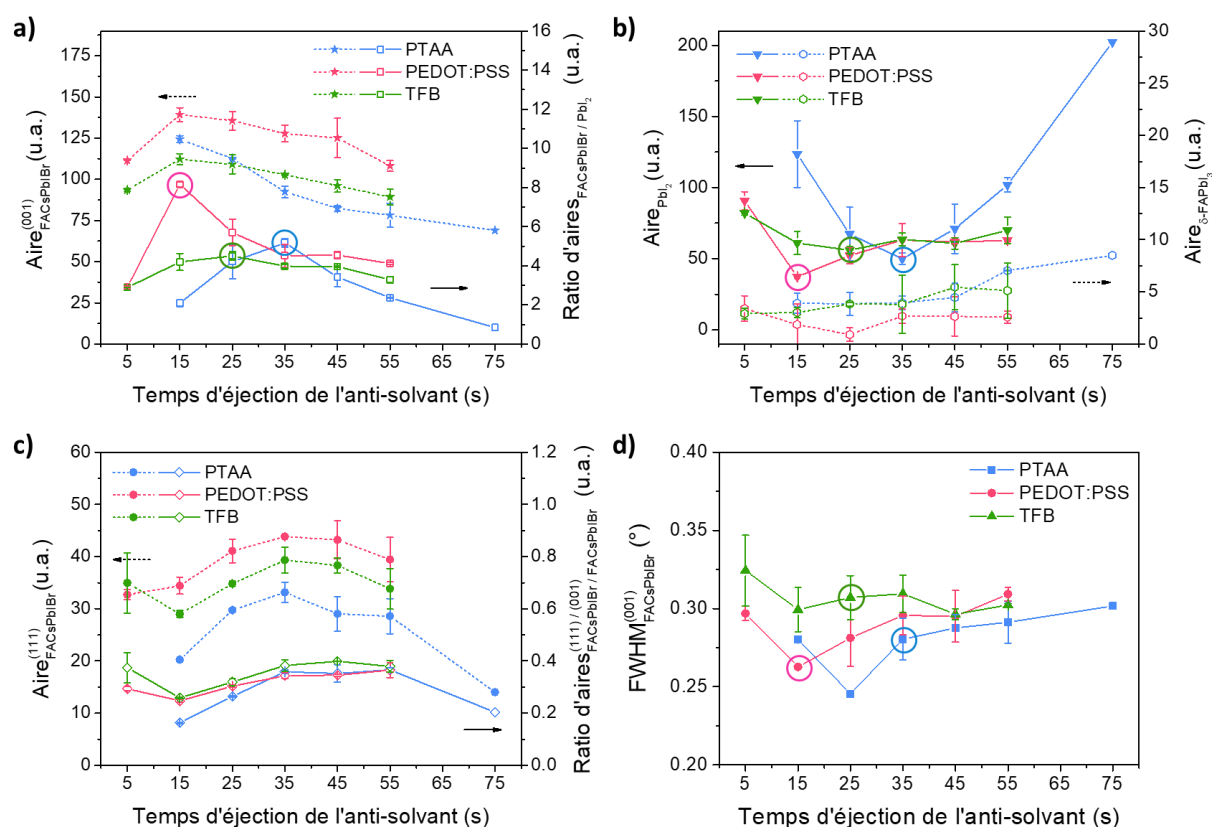


Figure 46 : (a) Aires du pic de diffraction principal de la pérovskite FACsPbIBr (selon (001)) et ratios d'aires de ce dernier par rapport à l'aire du pic de diffraction principal du PbI_2 ; (b) aires des pics de diffraction principaux du PbI_2 et de la $\delta\text{-FAPbI}_3$; (c) aires du pic de diffraction de la pérovskite FACsPbIBr selon (111) et ratios d'aires de ce dernier par rapport à l'aire du pic de diffraction principal de la pérovskite; (d) largeurs à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction principal de la pérovskite

FACsPbIBr et ceci, en fonction du TEA et pour chacun des trois HTL (PTAA en bleu, PEDOT:PSS en rouge et TFB en vert). (Les cercles indiquent les conditions optimales déterminées avec le graphe (a)).

Pour les 3 HTL étudiées, la phase pérovskite FACsPbIBr décroît de manière progressive à mesure que le TEA est retardé (voir **Figure 46a**). Ces observations sont en accord avec les spectres d'absorbance précédemment présentés (voir **Figure 42a**). Il semble donc conseillé d'éviter de retarder trop longtemps le TEA afin de maximiser la quantité de phase pérovskite cristalline.

Dans le cas du PTAA, ceci est confirmé par l'étude des paramètres extraits décrits ci-après. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic selon (001), qui est inversement proportionnelle à la taille caractéristique des cristallites [412], tend à augmenter avec le TEA (voir **Figure 46d**). Le caractère orienté de la phase pérovskite selon (001) semble également être de moins en moins prononcé, du fait de la croissance des pics de diffraction relatifs aux autres orientations cristallines, en particulier celle selon (111) (voir **Figure 46c**). D'après la littérature, la face cristalline de cette dernière orientation semble conduire, en surface de la couche pérovskite, à une densité de pièges électroniques plus élevée par rapport au plan cristallin selon (001) [202]. Ainsi, cela suppose une orientation cristalline de la pérovskite moins favorable lorsque le TEA est plus tardif, d'où l'intérêt de le réaliser de préférence rapidement [104].

Pour le PEDOT:PSS, seule la condition à 5 s diffère de la tendance observée. La quantité maximale en pérovskite cristalline est donc située au voisinage de la condition à 15 s. De plus, au regard de la largeur à mi-hauteur de ces mêmes pics de diffraction, le minimum est aussi situé au même TEA (voir **Figure 46d**). Bien que les différentes orientations cristallines de la pérovskite semblent être moins influencées par ce paramètre que dans le cas du PTAA, l'orientation selon (111) demeure néanmoins affectée (voir **Figure 46c**). Les variations indiquent, pareillement à ce qui précède, que cette orientation est davantage présente lorsque le TEA s'allonge. La phase pérovskite FACsPbIBr obtenue avec le PEDOT:PSS est en conséquence de meilleure qualité d'un point de vue cristallin pour la condition à 15 s.

Enfin, les remarques et tendances principales qui ont été explicitées précédemment avec le PTAA et le PEDOT:PSS sont également valables dans le cas du TFB. En particulier, la quantité de phase pérovskite cristalline chute effectivement au-delà de la condition à 15 s (voir **Figure 46a**) et l'orientation préférentielle selon (001) devient également moins prononcée au profit de celle selon (111) (voir **Figures 46c**). Il est toutefois important de relever qu'aucun autre pic de diffraction n'apparaît pour les TEA entre 35 et 55 s et qui serait susceptible d'appartenir à une nouvelle phase qui soutiendrait ce nouveau pic observé en PL (voir **Figure 44e**). Cela dit, si cette nouvelle phase s'avèrerait être une phase pérovskite avec une composition chimique un peu différente de celle usuelle, elle diffracterait presque aux mêmes endroits que la pérovskite FACsPbIBr classique. Il serait en revanche possible de les observer pour des ordres de diffraction plus élevés (meilleure séparation des pics), mais aucun pic n'a également pu être relevé.

Les pics de diffraction pourraient être par conséquent confondus et donc non visibles ainsi que trop peu intenses pour être détectés, sous réserve que ce soit effectivement une phase cristalline. Cela n'exclut donc pas la possibilité la probabilité de pièges électroniques qui assisteraient la recombinaison radiative des charges à une énergie plus basse, d'où ce second pic de PL.

Concernant les variations du PbI_2 , la proportion de cette phase suit une autre tendance avec un minimum localisé au voisinage de la condition à 35 s, à 15 s, et à 25 s, respectivement pour le PTAA, le PEDOT:PSS et le TFB (voir **Figure 46b**). Bien qu'une certaine quantité de cette phase puisse s'avérer bénéfique pour améliorer l'efficacité des cellules solaires [379], elle est également susceptible d'avoir un impact négatif à plus long terme [359]. En outre, étant donné que le PbI_2 se forme systématiquement quelle que soit la condition utilisée (avec cette solution de précurseurs en pérovskite), nous considérons qu'il est plus intéressant d'en avoir le moins possible pour élaborer des dispositifs solaires. Par conséquent, il est possible de définir un indicateur (« aire FACsPbIBr / aire PbI_2 ») qui met en évidence une condition *a priori* optimale pour un TEA à 35 s, 15 s et 25 s, respectivement pour le PTAA, le PEDOT:PSS et le TFB (voir **Figure 46a**). Même si la phase $\delta\text{-FAPbI}_3$ est également présente et ce davantage pour les TEA les plus longs (55 et 75 s en **Figure 46b**), cette phase demeure négligeable devant les autres et ne modifie donc pas la tendance observée.

B.2.2.4. Synthèse des résultats de caractérisation

En conclusion, quelle que soit la nature de la couche de type P, des tendances générales peuvent être observées pour les propriétés structurales de la couche pérovskite en fonction du TEA. Ces analyses révèlent effectivement que retarder le TEA conduit à une phase pérovskite de qualité cristalline moindre : pic de diffraction moins intense qui tend à s'élargir, ainsi qu'une orientation cristalline moins prépondérante selon (001). Cela s'accompagne aussi avec une absorbance légèrement plus faible et parfois même avec un dédoublement du pic de PL (valable uniquement dans le cas du TFB). Cependant, l'existence d'un minimum au regard de la quantité de la phase de PbI_2 est aussi mise en évidence. Une condition optimale par rapport à ce paramètre combiné avec celui relatif de la pérovskite peut donc être extraite pour chaque cas considéré : 35 s pour le PTAA, 15 s pour le PEDOT:PSS et 25 s pour le TFB. La DRX se révèle donc être un outil de caractérisation efficace et sensible lorsqu'il s'agit d'étudier l'influence du TEA sur les propriétés de la couche pérovskite. Elle permet en effet de définir d'un point de vue cristallin une condition optimale pour déposer cette couche en fonction de la nature de la couche sous-jacente.

De plus, en considérant ces trois conditions optimales de dépôt, il est également possible d'évaluer l'impact de la nature de l'HTL sur les propriétés et donc la qualité de la couche pérovskite qui en découle. D'un point de vue optique, bien que ces

couches possèdent des propriétés d'absorbance un peu différentes en amplitude (voir **Figure 42**), les allures des profils d'absorbance sont équivalentes et présentent un seuil d'absorption située dans l'ensemble vers 1,6 eV (voir **Figure 43d**). Pareillement, les mesures de PL montrent aussi des amplitudes différentes mais des positions équivalentes (voir **Figure 44**). Ces observations indiquent que ces couches pérovskites partagent les mêmes caractéristiques optiques principales mais présentent des qualités intrinsèques variables suivant chaque HTL prise individuellement.

Par ailleurs, d'un point de vue microstructural, la phase pérovskite FACsPbIBr cristalline est davantage détectée dans le cas du PEDOT:PSS, où le pic de diffraction selon (001) est plus intense que dans le cas du PTAA et du TFB (dont les intensités sont toutefois du même ordre de grandeur ; les épaisseurs ne permettant pas de justifier ces écarts). Les largeurs à mi-hauteur de ces mêmes pics de diffraction sont aussi légèrement plus élevées avec le PTAA et le TFB comparé au PEDOT:PSS (voir **Figure 46d**). En outre, l'aire du pic selon (001) associé à la pérovskite est presque quatre fois plus importante que celle associée au PbI_2 avec le PEDOT:PSS, soit environ le double par rapport aux deux autres HTL, (voir **Figure 46a**). Il apparaît donc qu'une qualité cristalline moindre de la couche pérovskite est obtenue lorsqu'elle est déposée sur le PTAA et le TFB.

De manière générale, c'est la mouillabilité insuffisante de ces couches hydrophobes qui ne permet pas d'atteindre une qualité de cristallisation élevée pour la couche pérovskite, en particulier lorsqu'elle est élaborée par enduction centrifuge suivant la méthode à une étape (voir **p. 21**). Par conséquent, le TEA s'avère limité quant à promouvoir la cristallinité et la qualité des couches pérovskites déposées sur de telles HTL. Néanmoins, le TEA demeure simple et bon marché à mettre en œuvre, et son ajustement permet également de solutionner la problématique de conformité de la couche pérovskite (voir **Figure 39**). Nous nous sommes donc contentés de cette solution pour la suite de ces travaux de thèse. De plus, comme le montrent les résultats présentés dans cette étude, il s'agit d'un paramètre crucial à investiguer afin de définir une condition optimale. Il est donc conseillé de réaliser cette étude en amont de manière systématique lorsque la couche de transport sous-jacente est modifiée (idem pour la solution de précurseurs en pérovskite [396]).

B.2.3. Cas des cellules solaires (avec PTAA, PEDOT:PSS et TFB)

Des dispositifs pérovskites avec ces trois HTL (PTAA, PEDOT:PSS et TFB) ont ensuite été élaborés dans les conditions optimales déterminées précédemment pour le dépôt de la couche pérovskite, *i.e.* pour un TEA respectif à 35 s, 15 s et 25 s. Le volume de l'anti-solvant est resté inchangé pour la réalisation de ces dispositifs PV (*i.e.* 150 μl) et ces TEA ont été admis comme optimaux pour la confection de ces cellules solaires d'après une étude de l'impact de ces paramètres sur les efficacités des dispositifs à base de PTAA. Les résultats en question sont synthétisés en **Annexe B**.

B.2.3.1. Caractérisations J-V avec SnO₂ comme interface de type N

Des dispositifs pérovskites ont été élaborés dans un premier temps avec l'empilement suivant : Verre / ITO / HTL / PK / SnO₂ / Ag (voir **Figure 47a**), où l'HTL renvoie aux trois matériaux de type P étudiés : PTAA, PEDOT:PSS et TFB. Les meilleures allures des courbes J-V résultant de ces différents systèmes PV sont présentées en **Figure 47b**. Les résultats issus de ces mesures J-V sont illustrés en **Figure 48** et regroupés dans le **Tableau 4**.

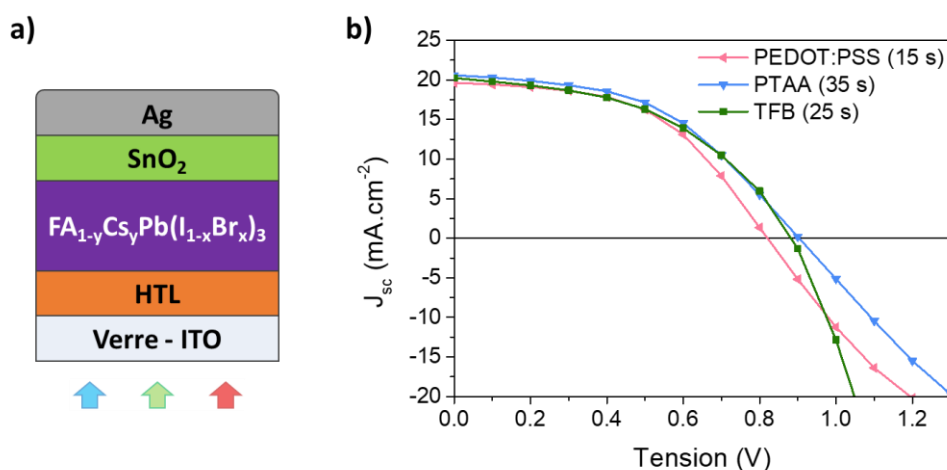


Figure 47 : (a) Schéma de l'empilement considéré dans cette sous-section, où HTL renvoie au PTAA, PEDOT:PSS et TFB ; et (b) courbes J-V correspondantes issues des acquisitions J-V effectuées sur les meilleurs dispositifs pérovskites (le temps entre parenthèse correspond au TEA sélectionné).

Ces résultats ont révélé des performances du même ordre de grandeur dans l'ensemble, avec un PCE situé en moyenne entre 6 et 8 %. Les performances PV sont plus distribuées et plus faibles dans le cas du TFB à cause de la présence de trous macroscopiques qui persistent malgré l'application du traitement de surface au DMF. Elles demeurent donc relativement peu élevées (< 10 %) et ce, quelle que soit la nature de l'HTL (voir **Figure 48a**). Ainsi, l'interface de type N constituée d'une couche seule de nanoparticules de SnO₂ est clairement limitante dans la configuration actuelle (voir **Figure 47a**). Ce résultat fait écho à ce qui a été premièrement mis en avant avec la pérovskite MAPbI₃{Cl} en **p. 88**. La couche de SnO₂ est en effet composée de nanoparticules. Elle est donc non-compacte, réduisant ainsi la qualité du transport des charges au sein de celle-ci, et puisque ces nanoparticules sont simplement déposées sur la couche pérovskite, le contact à cette interface est aussi de faible qualité, d'où des résistivités élevées et des FF limités observés (voir **Tableau 4**). Il est donc important de faire évoluer l'ETL afin de gagner en performances PV d'une part et de mettre davantage en évidence l'influence de l'HTL sur ces résultats d'autre part.

Une solution très largement adoptée dans la littérature repose sur l'utilisation des fullerènes qui possèdent d'excellentes propriétés électroniques [189] ainsi qu'une excellente affinité vis-à-vis des matériaux pérovskites [318] *via* la passivation des

défauts [320], l'efficacité d'extraction des charges [319] et leur diffusion au sein de la pérovskite [321]. Ces propriétés assurent ainsi une bonne qualité à l'interface pérovskite / fullerènes, de sorte que cette famille de matériaux est systématiquement employée pour élaborer des dispositifs pérovskites performants, notamment dans la structure de type P-I-N [190].

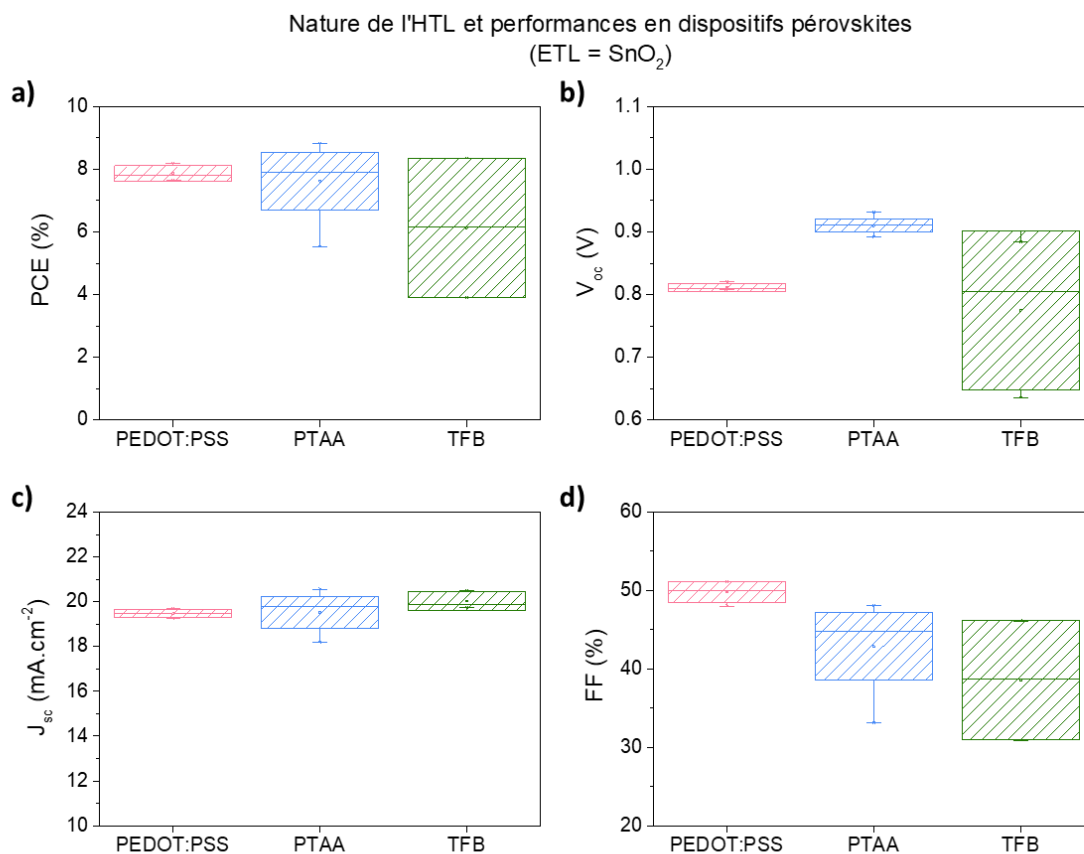


Figure 48 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) réalisés en fonction de la nature de l'HTL (avec leur TEA optimal correspondant) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant (l'ETL étant le SnO₂). Ces résultats s'appuient sur un nombre de 6 cellules dans le cas du PEDOT:PSS, de 20 cellules dans le cas du PTAA et de 12 cellules dans le cas de TFB et toutes ont été réalisées lors de différentes campagnes de fabrication.

Tableau 4 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 48**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

HTL	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{oc} (Ω.cm ²)	R _{sc} (Ω.cm ²)
PEDOT:PSS (15 s)	0,812 ± 0,006 (0,820)	19,5 ± 0,2 (19,5)	49,8 ± 1,3 (51,1)	7,9 ± 0,2 (8,2)	36,26 ± 4,50 (39,21)	16,2 ± 0,9 (15,3)	335 ± 39 (326)
PTAA (35 s)	0,910 ± 0,010 (0,903)	19,5 ± 0,7 (20,3)	42,9 ± 4,3 (48,1)	7,6 ± 0,9 (8,8)	23,90 ± 8,26 (50,04)	26,3 ± 6,5 (18,8)	285 ± 125 (301)
TFB (25 s)	0,775 ± 0,127 (0,884)	20,0 ± 0,4 (20,5)	38,6 ± 7,6 (46,1)	6,1 ± 2,2 (8,4)	4,83 ± 0,66 (5,34)	18,0 ± 3,1 (16,6)	85 ± 53 (143)

Nos systèmes PV ont donc évolué dans cette direction en remplaçant la couche de

np-SnO₂ par une couche de fullerènes. Parmi les dérivés qui existent, c'est le PC₆₀BM qui a été sélectionné en raison de sa facilité de mise en œuvre notamment par voie solvant. Les résultats en rapport avec cette autre interface de type N sont présentés ci-après.

B.2.3.2. Caractérisations J-V avec PC₆₀BM / BCP comme interface de type N

Le nouvel empilement considéré pour les dispositifs pérovskites de cette sous-section est illustré en **Figure 49a**. La couche de np-SnO₂ a été remplacée par une couche de PC₆₀BM, mais aussi accompagnée d'une seconde couche de BCP, obtenue par évaporation thermique (6 nm visés). Cette dernière est aussi présente car elle assure deux fonctions nécessaires pour un usage efficace des fullerènes, à savoir bloquer les trous (sélectivité des électrons à cette interface) [190], [207] et assurer un contact ohmique entre le matériau fullerène et l'électrode métallique [325]. Dans le but d'optimiser nos dispositifs à base de PTAA, les conditions de dépôts de cette couche ont été modifiées en diminuant son épaisseur (d'environ 50 nm à moins de 10 nm) afin de limiter les pertes ohmiques et d'augmenter le FF des dispositifs (voir **Annexe B.3**).

Les courbes J-V typiques de ces cellules solaires en fonction des trois HTL sont présentées dans la **Figure 49b**. L'ensemble des résultats issus de ces mesures J-V est illustré en **Figure 50** et récapitulé dans le **Tableau 5**.

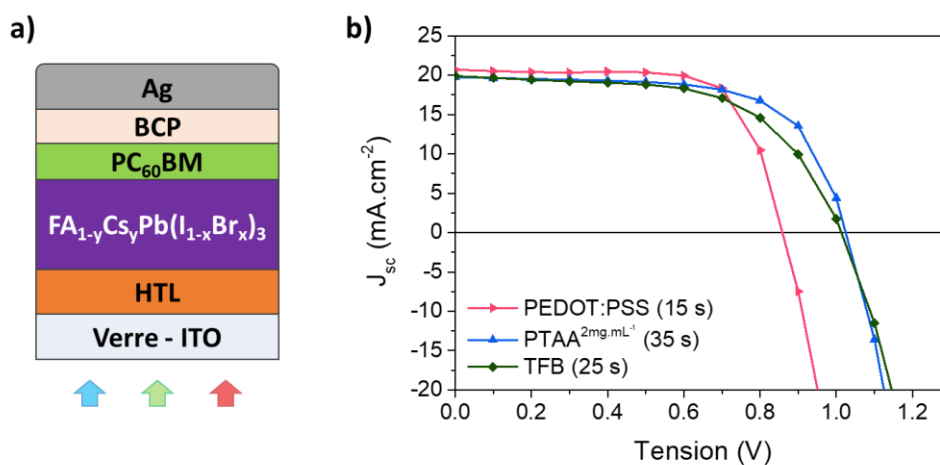


Figure 49 : (a) Schéma de l'empilement considéré dans cette sous-section, où HTL renvoie au PTAA, PEDOT:PSS et TFB ; et (b) courbes J-V correspondantes issues des acquisitions J-V effectuées sur les meilleurs dispositifs pérovskites (le temps entre parenthèse correspond au TEA sélectionné).

D'après ces résultats, quelle que soit l'HTL utilisée, les performances PV des cellules solaires avec l'interface PC₆₀BM / BCP sont considérablement améliorées par rapport au SnO₂ (voir **Figures 48b** et **50b**). Ainsi, des efficacités atteignant environ 12 % en moyenne peuvent être obtenues avec le PTAA et le PEDOT:PSS (voir **Figures 50a** et **Tableau 5**). Le TFB conduit quant à lui à des performances un peu plus faibles (PCE moyen à 10,4 ± 1,6 %). Il est en effet possible d'atteindre des FF de près de 60 % avec le TFB, supérieurs à 60 % avec le PTAA et même au-dessus de 70 % avec le

PEDOT:PSS (voir **Figure 50c** et **Tableau 5**), là où le SnO₂ seul conduisait à un FF limité à 50 % (voir **Figure 48c** et **Tableau 4**). Cette observation va également de pair avec le gain constaté en V_{oc} en changeant d'interface de type N quel que soit l'HTL utilisé (voir **Figures 50b** et **49b**). Une augmentation de 50 mV est observée en moyenne pour le PEDOT:PSS, 90 mV pour le PTAA et de l'ordre de 100 mV pour le TFB (voir **Figures 50b** et **48b**, et **Tableaux 4** et **5**).

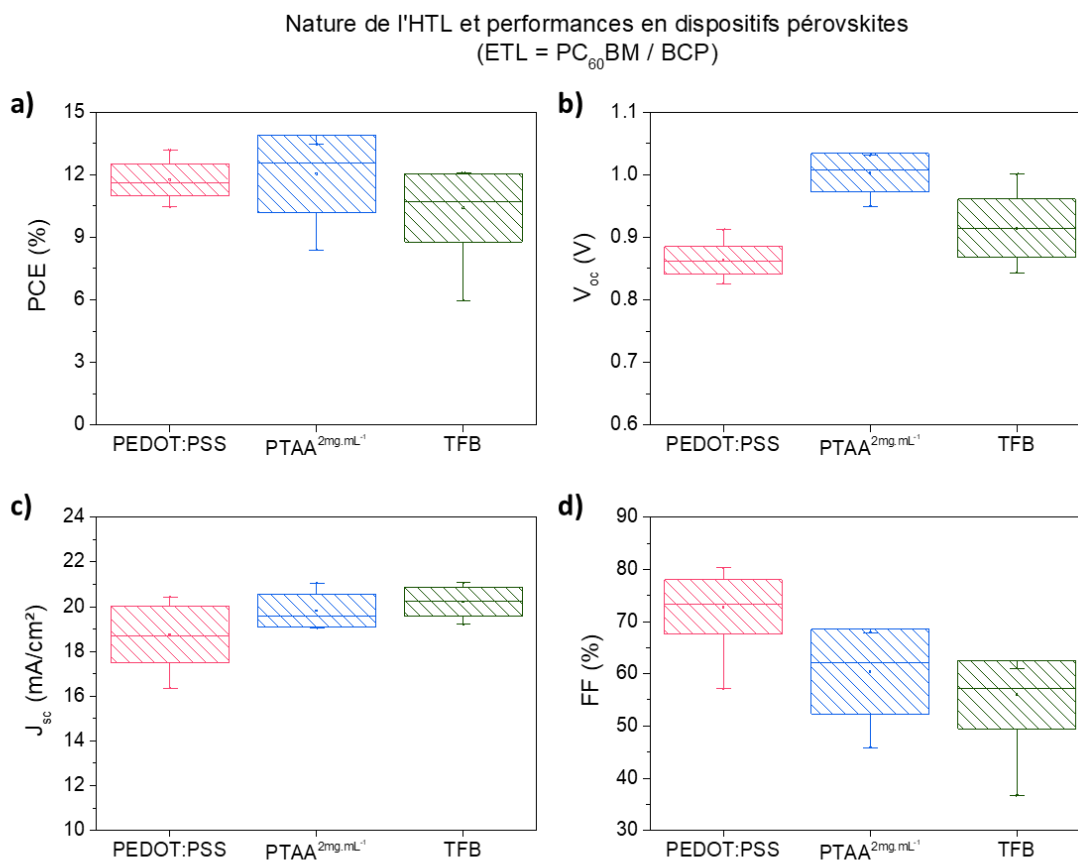


Figure 50 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc}, (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) réalisés en fonction de la nature de l'HTL (avec leur TEA optimal correspondant) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant (l'ETL étant la bicouche PC₆₀BM / BCP). Ces résultats s'appuient sur une trentaine de cellules dans le cas du PEDOT:PSS, sur 8 cellules dans le cas du PTAA et sur 12 cellules dans le cas de TFB, toutes réalisées sur différentes campagnes de fabrication.

Tableau 5 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 50**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

HTL	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{oc} (Ω.cm ²)	R _{sc} (Ω.cm ²)
PEDOT:PSS (15 s)	0,863 ± 0,023 (0,852)	18,8 ± 1,3 (20,4)	72,8 ± 5,2 (75,6)	11,7 ± 0,8 (13,2)	3,49 ± 0,66 (3,2)	8,8 ± 1,3 (7,4)	11585 ± 37291 (179025)
PTAA ^{2 mg/mL} (35 s)	1,003 ± 0,031 (1,027)	19,8 ± 0,8 (19,5)	60,4 ± 8,1 (67,1)	12,0 ± 1,9 (13,4)	2,70 ± 0,16 (2,54)	9,1 ± 1,8 (7,4)	489 ± 245 (514)
TFB (25 s)	0,914 ± 0,046 (1,001)	20,2 ± 0,6 (19,8)	56,0 ± 6,5 (61,1)	10,4 ± 1,6 (12,1)	3,56 ± 0,65 (3,21)	11,8 ± 3,0 (9,2)	446 ± 247 (589)

Il est donc effectivement plus efficace d'employer la bicouche PC₆₀BM / BCP comme interface de type N avec la pérovskite plutôt que d'appliquer directement une monocouche de SnO₂ à cette interface et ceci est valable pour tous les HTL utilisés dans cette étude. Ce résultat est en accord avec la littérature en ce qui concerne la qualité de l'interface (densité de défauts moindre et V_{oc} plus élevée) et de l'affinité entre la pérovskite et les fullerènes (transport de charge accru et FF plus grand) [189], [318].

Par ailleurs, il est surprenant de constater que malgré la présence de trous macroscopiques dans la couche pérovskite (avec le TFB comme HTL), qui sont systématiquement délétères dans le cas du SnO₂ seul comme ETL, le sont beaucoup moins dès lors que le PC₆₀BM est employé. En effet, la quasi-totalité des dispositifs fonctionnent correctement en dépit d'un tel défaut parfois au sein même de la cellule, conduisant en effet à un contact P/N direct (TFB / PC₆₀BM ici, car le TFB n'est pas dissout par l'AE). La raison de cette tolérance accrue et étonnante proviendrait de l'utilisation de certains dérivés des fullerènes. L'IC₆₀BA et le PC₆₀BM (comme ici) sont reportés dans la littérature [239] pour permettre un contact Schottky avec d'autres matériaux compatibles (comme PEDOT:PSS par exemple), et donc une jonction P-N. Dans notre cas, cela semble être ce qui se produit avec le TFB (voir **Figure 51**), évitant ainsi un courant de fuite au travers des éventuels trous résiduels.

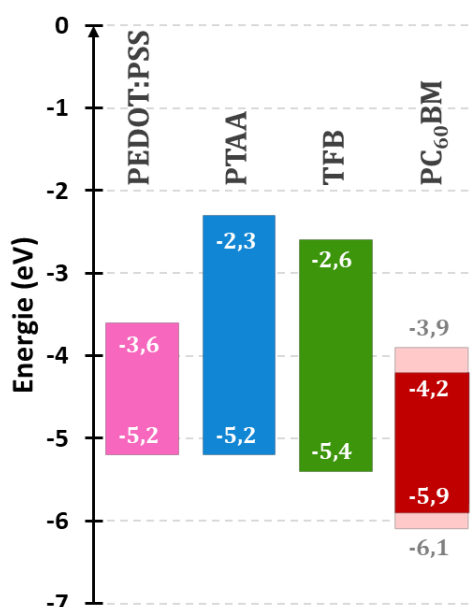


Figure 51 : Diagramme de bande de la jonction P-N entre l'HTL et le PC₆₀BM (les valeurs énergétiques sont tirées de la littérature et sont donc à titre d'indication [43], [251] ; celles relatives au PC₆₀BM étant variables d'une source à une autre, une fourchette a alors été proposée).

En comparant les trois HTL entre eux, un fort écart de V_{oc} est particulièrement visible en **Figure 50b**, distinguant PTAA et TFB du PEDOT:PSS. Ce dernier conduit à de plus faibles V_{oc} [244] avec 0,86 V en moyenne, alors que des V_{oc} de plus de 1 V peuvent être obtenues à la fois avec PTAA et TFB (voir **Tableau 5**). Toutefois, les V_{oc} sont en moyenne plus faibles avec le TFB qu'avec le PTAA (respectivement, 0,91 V vs 1,0 V), ce

qui n'est pas tout à fait en accord avec les résultats des travaux de Daobin Yang *et al.* (respectivement, 1,09 V vs 0,92 V) [251]. Ceci est probablement lié au fait que leur résultat avec le PTAA est relativement faible (V_{oc} de 0,92 V) comparé à ce qui peut être atteint dans d'autres études de la littérature (V_{oc} à environ 1,0 et 1,1 V) [76], [244]. La J_{sc} est quant à elle du même ordre de grandeur (voir **Figure 50c** et **Tableau 5**).

Toutefois, les PCE demeurent du même ordre de grandeur entre le PTAA et le PEDOT:PSS. Le TFB présente des performances proches mais légèrement inférieures (voir **Figure 50a**), notamment à cause du FF qui est moins élevé dans le cas des couches hydrophobes. Puisque l'interface de type N a été améliorée (par rapport au SnO₂ seul) et est constante quelle que soit l'HTL, cette différence de FF provient dorénavant d'une limitation de la qualité de l'interface de type P avec la couche pérovskite [64], [360]. C'est d'ailleurs ce qui a été observé en **p. 123** en ce qui concerne la qualité de la couche pérovskite en elle-même. Il a en effet été montré que la qualité (cristalline) de la pérovskite est moindre lorsqu'elle est directement déposée sur du PTAA ou du TFB (couches hydrophobes), comparée au PEDOT:PSS. Cela altère donc certainement les propriétés de transport et d'extraction des charges au sein, respectivement, de la couche pérovskite et à ses interfaces, d'où des FF plus faibles avec le PTAA et le TFB.

Ainsi, du fait que la V_{oc} peut encore être perfectionnée dans notre cas d'étude avec ce type de matériau pérovskite (en visant 1,1 V voire plus [40]), le PTAA et le TFB offrent un potentiel plus grand que le PEDOT:PSS. Il est donc davantage intéressant de poursuivre ces travaux avec ces deux matériaux, et en particulier avec le TFB, pour plusieurs raisons. En effet, il possède des propriétés intrinsèques plus avantageuses comparées au PTAA concernant la mobilité ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ vs $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les niveaux d'énergie (voir **Figure 37b**). Il apparaît également prometteur avec un fort potentiel d'après ces présents résultats ainsi que ceux de la récente littérature à ce sujet [251], [401], [402]. D'ailleurs, le TFB étant peu répertorié dans la littérature du PV pérovskite et donc innovant incite davantage à s'intéresser à ce matériau d'un point de vue scientifique. Et enfin, de manière plus pragmatique dans notre cas d'étude, employer le TFB s'est avéré être plus reproductible et fiable qu'employer le PTAA, où des inhomogénéités à l'interface PTAA / pérovskite ont été délétères par la suite pour l'élaboration et l'efficacité des dispositifs pérovskites (voir **Annexe B.4**). C'est donc le TFB qui a été conservé dans la suite des travaux de thèse (voir **p. 130** et **p. 209**) avec l'objectif d'approfondir ce chapitre sur le développement de la couche pérovskite déposée sur la couche de type P.

B.3. Développement approfondi avec le TFB

L'étude concernant le dépôt de la couche pérovskite sur le TFB a donc été poussée un peu plus loin. Afin de s'affranchir des difficultés de mises en œuvre associées

au TFB qui ont été relevées dans la sous-partie qui précède (voir **III.B.2, p. 105**), des ajustements du protocole d'élaboration de la couche pérovskite ont été apportés. Ils permettent d'améliorer les performances en cellules mais surtout d'obtenir des résultats plus reproductibles et fiables. Ces changements seront donc brièvement présentés, et leurs intérêts expliqués dans la section qui suit. A la suite de quoi, une nouvelle optimisation sera proposée, combinant optimisation du temps d'éjection de l'anti-solvant (TEA) et du temps de séchage avant recuit (TSAR).

B.3.1. Mise à niveau du dépôt de la couche pérovskite et de l'empilement de type P-I-N

B.3.1.1. Concentration de la solution de précurseurs en pérovskite

La première amélioration correspond au changement de la concentration en pérovskite de la solution de précurseurs. Elle a effectivement évolué de $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, l'augmentation de la concentration permet d'obtenir des couches pérovskites davantage conformes. Les trous visibles à l'œil nu, et observables à la surface des échantillons préparés avec une concentration en pérovskite de $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$, disparaissent nettement pour une concentration à $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (voir **Figure 52**). Pour cette concentration, des cellules plus fiables et reproductibles ont pu être obtenues. Les performances des cellules PV sont par ailleurs augmentées (étude avec le PEDOT:PSS comme HTL présentée en **Annexe D**).

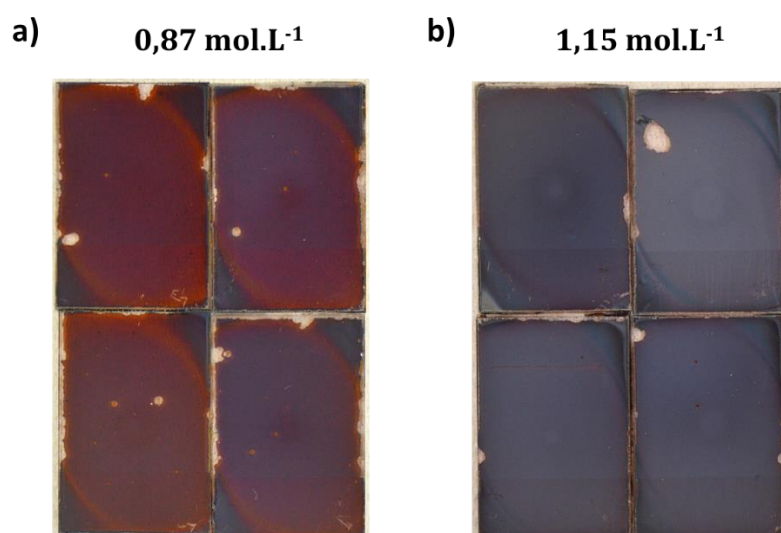


Figure 52 : Photos des couches pérovskites déposées sur TFB pour une concentration en pérovskite de (a) $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$ et de (b) $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$, montrant que l'augmentation de cette concentration conduit à une présence de trous macroscopiques moindre au sein de la couche pérovskite.

De plus, l'épaisseur de la couche pérovskite est de fait augmentée, passant

d'environ 260 nm pour $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$ à environ 400 nm pour $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (mesures effectuées au profilomètre). Ceci permet en conséquence de convertir davantage de photons et donc d'accroître le photo-courant généré en dispositifs. Il est en effet préconisé d'avoir une couche pérovskite supérieure à 400 nm pour collecter la majeure partie des photons incidents, en particulier vers le seuil d'absorption de la pérovskite [284]. Il s'agit d'un aspect important dans le cas de l'élaboration de cellules ST et/ou tandems, puisque la cellule ne bénéficiera que d'un seul passage du flux lumineux du fait de l'absence du trajet retour lié à l'effet miroir de l'électrode métallique en face arrière (voir **Chapitre IV**, p. 187 et p. 230-231).

B.3.1.2. Température de recuit thermique de la couche pérovskite

Le deuxième ajustement concerne l'optimisation de la température de recuit de la couche pérovskite après l'étape d'enduction centrifuge. Un intervalle entre 70 et 100 °C avec un pas de 10 °C a été investigué pour une durée de recuit de 1 h (col. Liam Gollino). Lors de cette étude, la concentration en pérovskite étant de $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'empilement précédant avec une bicouche PC₆₀BM / BCP comme interface de type N (voir **Figure 49a**) ont été utilisés. L'ensemble des résultats J-V (moyennes et écart-types) qui en découlent est illustré en **Figure 53** et regroupé dans le **Tableau 6**.

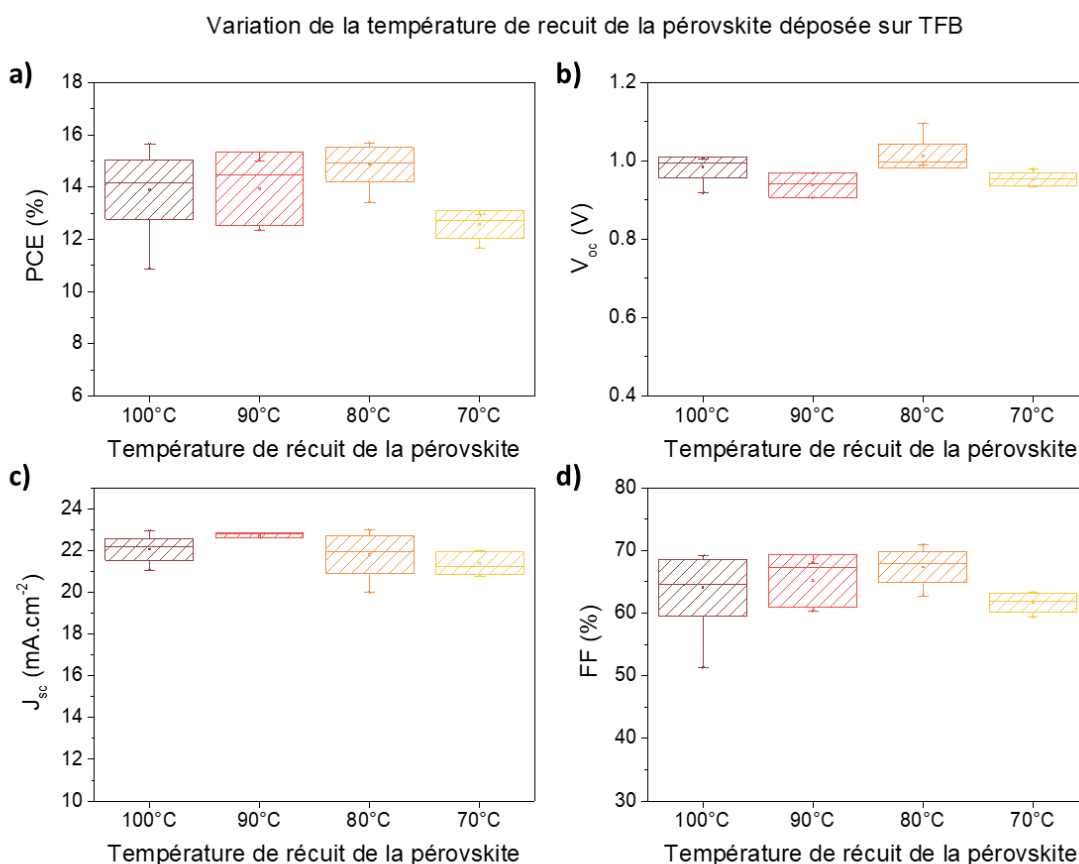


Figure 53 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boites) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,38 \text{ cm}^2$)

réalisés en fonction de la température de recuit de la couche pérovskite et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 18 cellules au total pour les conditions à 80 et 100 °C et 6 cellules au total pour les conditions à 70 et 90 °C. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur deux campagnes de fabrication.

Tableau 6 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 53**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Température de recuit	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)
100°C	0,984 ± 0,027 (0,986)	22,1 ± 0,5 (23,0)	64,1 ± 4,5 (69,1)	13,9 ± 1,1 (15,6)	2,73 ± 0,13 (2,55)
90°C	0,939 ± 0,032 (0,969)	22,7 ± 0,1 (22,8)	65,2 ± 4,2 (68,0)	13,9 ± 1,4 (15,0)	2,81 ± 0,14 (2,68)
80°C	1,013 ± 0,031 (0,998)	21,8 ± 0,9 (22,9)	67,4 ± 2,5 (68,6)	14,9 ± 0,7 (15,7)	2,64 ± 0,11 (2,55)
70°C	0,953 ± 0,017 (0,954)	21,4 ± 0,5 (21,9)	61,7 ± 1,5 (61,9)	12,6 ± 0,5 (13,0)	2,63 ± 0,09 (2,52)

Cette étude montre que l'efficacité de ces cellules pérovskites augmente de 70 °C à 80 °C, puis se stabilise entre 80 °C et 100 °C (voir **Figure 53a**), avec des rendements compris entre 14 et 15 %. Puisque les performances PV sont légèrement supérieures à 80 °C (voir **Figure 53** et **Tableau 6**), cette température de recuit a donc été retenue pour la suite des expériences portant sur le TFB.

B.3.1.3. Modification de l'interface de type N

L'interface de type N a également été modifiée, comme schématisé en **Figure 54**. La bicouche classique PC₆₀BM / BCP a en effet été remplacée par une bicouche PC₆₀BM / np-SnO₂ dont les propriétés de transparence sont accrues tout en préservant l'efficacité des dispositifs solaires. L'optimisation de cette interface fait d'ailleurs l'objet d'étude de la sous-partie **IV.B.1 (p. 194)**, l'objectif étant de confectionner des dispositifs semi-transparents.

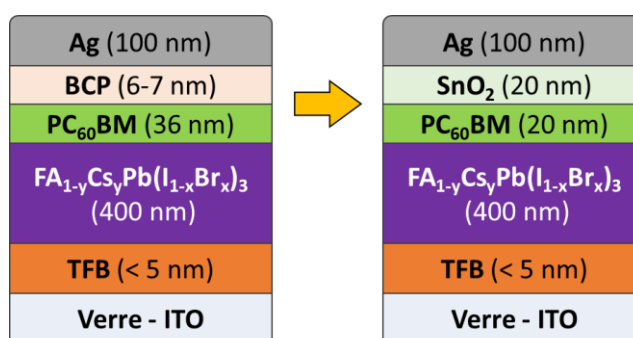


Figure 54 : Schéma de l'évolution de l'empilement des dispositifs pérovskites où la bicouche de PC₆₀BM / BCP est remplacée par la bicouche de PC₆₀BM / SnO₂.

Ainsi, les dispositifs qui ont été étudiés pour la suite de cette sous-partie, ont été élaborés avec une concentration en pérovskite de 1,15 mol.L⁻¹, un recuit thermique de la pérovskite à 80 °C et une bicouche de PC₆₀BM / SnO₂ comme interface de type N.

B.3.2. Temps d'éjection de l'anti-solvant (TEA)

Puisque la concentration de la solution de précurseurs en pérovskite a augmenté (de 0,87 à 1,15 mol.L⁻¹) et que la dynamique de cristallisation de cette dernière repose sur l'emploi d'un anti-solvant qui permet, à un instant précis, la sursaturation en solutés de la solution de précurseurs en pérovskite [31], un TEA optimal plus précoce est attendu. Il est donc important et intéressant de considérer de nouveau ce paramètre avec cette nouvelle concentration. Ainsi l'influence de ce paramètre sur les propriétés morphologiques, optiques et structurales de la couche pérovskite et sur les performances J-V a été étudiée.

B.3.2.1. Caractérisations J-V en dispositifs opaques

Les différents temps employés pour la précédente étude sur le TEA ont été repris, soit : 5, 15, 25, 35, 45 et 55 s. La synthèse des résultats issus des acquisitions J-V de ces derniers est illustrée en **Figure 55** et regroupée dans le **Tableau 7**. Les courbes J-V typiques correspondantes sont compilées en **Figure 56a** et illustrées séparément en **Figures 56b** à **56g** en fonction du sens de balayage des tensions (sens descendant et sens croissant).

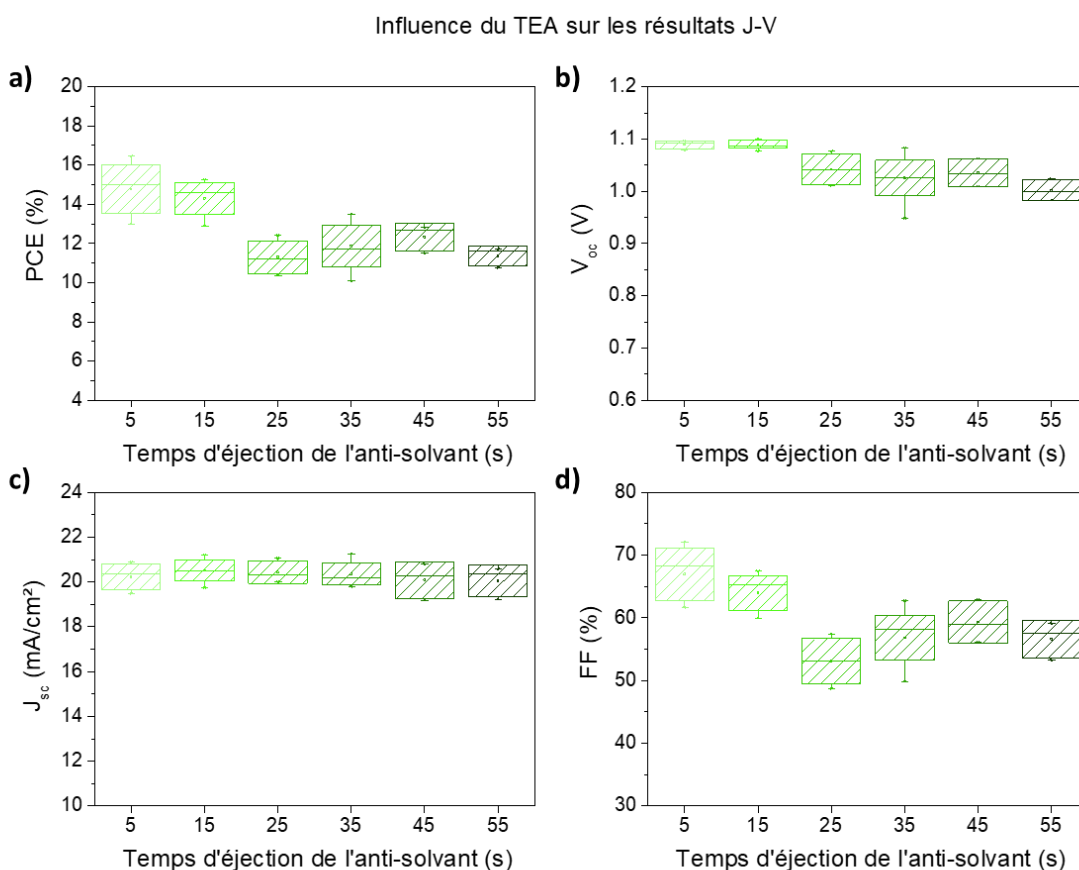


Figure 55 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) réalisés en fonction du TEA et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces

résultats s'appuient sur un nombre de 4 à 6 cellules au total pour les conditions à 5, 25, 45 et 55 s, d'une dizaine de cellules au total pour la condition à 15 s et d'une quinzaine de cellules au total pour la condition à 35 s. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Il en résulte que les meilleures efficacités sont obtenues pour des TEA les plus courts à 5 et 15 s (voir **Figure 55a**), contre 25 s précédemment. Des moyennes entre 14 et 15 % sont effectivement atteintes dans ces deux conditions avec un maximum de 16,5 % à 5 s et de 15,3 % à 15 s (voir **Tableau 7**). Un TEA plus long conduit à des performances moindres (en moyenne inférieures à 13 %) avec néanmoins un maximum observé à 13,5 % pour un TEA de 35 s.

Au regard des autres paramètres PV, les variations d'efficacité reposent, non pas sur la J_{sc} qui est identique d'une condition à l'autre, mais notamment sur le FF ainsi que sur la V_{oc} (voir **Figure 5**). L'allure des variations du PCE se calquent en effet plus particulièrement sur celles du FF, où $67,0 \pm 4,2$ % et $64,0 \pm 2,8$ % sont mesurés en moyenne pour les TEA à 5 et 15 s tandis qu'environ 60 % voire moins sont obtenus en retardant davantage le TEA (voir **Tableau 7**). Les propriétés de transport de charges au sein des systèmes PV semblent soutenir cette tendance car elles apparaissent de meilleures qualités d'après les valeurs de la résistance série, notamment (voir R_s et R_{oc} dans le **Tableau 7**).

Les V_{oc} sont également plus grandes à mesure que le TEA est précoce (voir **Figure 55b**), où des valeurs moyennes stables à 1,09 V ont pu être mesurées. Les autres TEA permettent quant à eux d'atteindre des V_{oc} moyennes comprises entre 1,00 et 1,04 V et des écart-types plus importants (voir **Tableau 7**). L'amélioration simultanée de ces deux paramètres (V_{oc} et FF) semble donc laisser supposer une même origine. En particulier le taux de recombinaisons non-radiatives (densité de défauts et/ou pouvoir recombinant de ces défauts) est connu pour avoir cet effet [116], [117].

Tableau 7 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 55**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

TEA	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
5 s	1,089 ± 0,008 (1,093)	20,2 ± 0,6 (20,9)	67,0 ± 4,2 (72,1)	14,8 ± 1,2 (16,5)	2,47 ± 0,24 (2,24)	8,6 ± 2,7 (5,6)	934 ± 404 (1644)
15 s	1,090 ± 0,008 (1,084)	20,5 ± 0,5 (21,2)	64,0 ± 2,8 (66,4)	14,3 ± 0,8 (15,3)	2,56 ± 0,16 (2,32)	9,9 ± 2,6 (6,0)	1122 ± 456 (1370)
25 s	1,042 ± 0,029 (1,077)	20,4 ± 0,5 (20,1)	53,1 ± 3,6 (57,5)	11,3 ± 0,8 (12,4)	2,79 ± 0,20 (2,96)	12,3 ± 0,5 (12,5)	259 ± 113 (414)
35 s	1,025 ± 0,034 (1,084)	20,4 ± 0,5 (19,9)	56,8 ± 3,6 (62,7)	11,9 ± 1,1 (13,5)	3,65 ± 1,06 (2,57)	11,2 ± 1,6 (7,1)	741 ± 381 (1097)
45 s	1,035 ± 0,027 (1,062)	20,1 ± 0,8 (19,2)	59,3 ± 3,4 (62,9)	12,3 ± 0,7 (12,8)	3,05 ± 0,46 (2,61)	10,8 ± 0,4 (11,3)	987 ± 484 (1495)
55 s	1,002 ± 0,020 (0,999)	20,1 ± 0,7 (20,4)	56,6 ± 3,0 (57,6)	11,4 ± 0,5 (11,7)	3,85 ± 0,41 (4,31)	12,9 ± 1,5 (13,6)	444 ± 255 (712)

Cela dit, les graphes présents en **Figure 56** apportent une information supplémentaire qui peut compléter et nuancer le point qui précède. En effet, il est

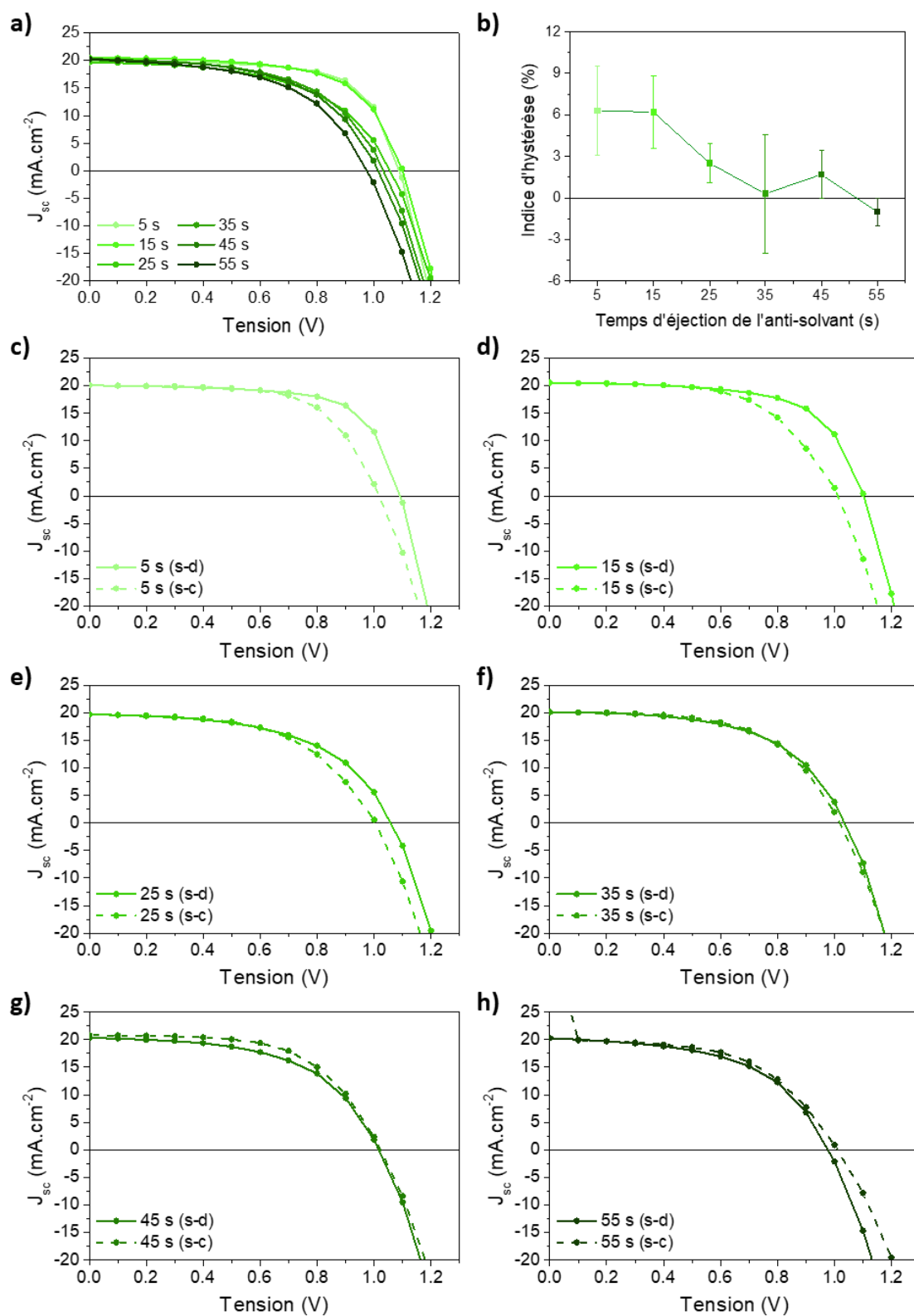


Figure 56 : (a) Comparaison des courbes J-V obtenues seulement dans le sens descendant en fonction du TEA et du TSAR ; (b) moyenne de l'indice hystérèse des dispositifs pérovskites pour chacune des conditions étudiées (une valeur négative signifiant une hystérèse inversée, i.e. l'efficacité est plus grande en balayant la tension en « s-c » qu'en « s-d ») ; et courbes J-V typiques de ces cellules pérovskites, acquises dans les deux sens de balayage (« s-d » et « s-c ») pour chaque TEA : (c) 5 s, (d) 15 s, (e) 25 s, (f) 35 s, (g) 45 s et (h) 55 s.

possible d'observer la présence d'une hystérèse (en FF et V_{oc} seulement) pour les dispositifs pérovskites élaborés avec un TEA entre 5 et 15 s. A l'inverse, elle est beaucoup moins prononcée pour les autres TEA, voire devient inversée, comme l'atteste l'indice d'hystérèse, IH, (voir **Figure 56b**) calculé selon l'équation (12) :

$$IH = 100 * \frac{PCE_{s-d} - PCE_{s-c}}{PCE_{s-d} + PCE_{s-c}} \quad (12)$$

L'origine de l'hystérèse peut être expliquée par divers phénomènes corrélés les uns des autres : migrations ioniques, défauts électroniques, accumulation de charges, niveaux d'énergie, polarisation électrique et lumineuse, ferroélectricité etc. [175]–[177], ce qui rend difficile sa compréhension. Néanmoins, il semblerait que le phénomène de premier ordre corresponde principalement à la migration ionique (notamment aux joints de grains [178]) couplée aux recombinaisons interfaciales avec la couche pérovskite [179], [181]. Une faible hystérèse est alors un critère recherché puisqu'il suggère des mouvements ioniques et des recombinaisons interfaciales moindres au sein des cellules solaires pérovskites, avec en conséquence des performances globalement meilleures [191]. Cependant, les TEA longs conduisent ici à des hystérèse moins marquées mais, à l'inverse, à des efficacités plus faibles que pour les TEA courts (voir **Figure 55** et **Tableau 7**), ce qui peut paraître paradoxal avec ce qui précède. Toutefois, l'hystérèse dans le cas des TEA courts ne semble pas s'estomper mais au contraire s'inverser, où l'IH devient en effet négatif (voir **Figure 56b**). Or, d'après la littérature, une hystérèse inversée serait plus délétère pour les performances PV (notamment pour la V_{oc}) qu'une hystérèse classique (*i.e.* IH positif) [413], puisqu'elle serait révélatrice d'une interaction ions/lacunes qui s'opère aux interfaces avec la pérovskite et les couches d'interface. Cette interaction engendrerait en effet localement un mécanisme de recombinaison différent mais plus prononcé. Nos résultats, en PCE et V_{oc} notamment, semblent s'accorder avec ces observations. Les TEA trop longs (*i.e.* 25-35 s) conduiraient ainsi à des qualités d'interface moindres que pour les TEA courts (*i.e.* ≤ 15 s). Ces dernières conditions sont donc davantage à privilégier, même si la persistance d'une hystérèse, positive dans ce dernier cas, suggère que le système PV peut encore être amélioré vis-à-vis de la couche pérovskite et de ses interfaces.

Néanmoins, il semble encore nécessaire d'effectuer des caractérisations avancées complémentaires afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et la réelle portée du TEA sur les propriétés des couches pérovskites. Ceci est l'objet du paragraphe suivant.

B.3.2.2. Caractérisations en demi-cellules

En ce qui concerne les autres caractérisations, les propriétés structurales, optiques et morphologiques des couches pérovskites pour chaque TEA ont alors été étudiées en demi-cellule. Outre la meilleure compréhension de l'influence du TEA sur ces propriétés, cela permet également de faire un parallèle aux résultats antérieurs issus

des mêmes caractérisations lorsque la concentration en pérovskite était à 0,87 M.

B.3.2.2.1. Propriétés structurales

Puisque le TEA optimal à 0,87 mol.L⁻¹ avait pu être essentiellement déterminé à l'aide de la DRX, cette caractérisation a donc de nouveau été utilisée.

D'après les diffractogrammes tracés en **Figure 57a**, les mêmes phases cristallines, correspondant à la pérovskite FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃, au PbI₂ et à la phase delta δ-FAPbI₃, sont détectées et la position de leurs différents pics de diffraction demeure inchangée quelle que soit la valeur du TEA. Il est possible de remarquer que le pic principal relatif à la pérovskite est plus intense avec cette nouvelle concentration en pérovskite (cohérent du fait d'une épaisseur plus grande), mais que la contribution du PbI₂ reste pratiquement inchangée (voir, respectivement, **Figures 46a** et **57b**, et **Figures 46b** et **57c**). Ainsi, une concentration plus élevée en pérovskite permet une meilleure conversion en phase pérovskite cristalline et conduit à une plus faible formation de PbI₂ (cette phase se forme néanmoins de manière systématique). Le graphe en **Figure 57e** met également en évidence que les largeurs à mi-hauteur sont dans ce cas plus faibles, ce qui atteste d'une cristallinité accrue pour la pérovskite FACsPbIBr obtenue avec une concentration de 1.15 mol.L⁻¹ (voir **Figure 46d** pour les données correspondant à 0,87 mol.L⁻¹).

En considérant le ratio des aires des pics de diffraction de la pérovskite selon (001) et du PbI₂ (voir **Figure 57b**), il est possible d'observer un optimum cristallin positionné cette fois-ci vers 15 s en TEA. Pour cette valeur de TEA, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la pérovskite selon (001) est également minimale. En ce qui concerne les autres orientations cristallines de la pérovskite FACsPbIBr qui peuvent être détectées (selon (011), (111), (012) et (112)), les variations les plus significatives sont observées pour l'orientation selon (111), comme le montre la **Figure 57d**. Il en résulte que la couche pérovskite la plus orientée selon l'orientation préférentielle (001) est atteinte lorsque le TEA est à 15 s. Bien que l'analyse DRX ne permette pas de discriminer si les grains orientés autrement que celle selon (001) sont présents ou non en surface [supérieure] de la couche pérovskite, il est préférable de privilégier l'orientation selon (001) par rapport aux autres d'après la littérature. En effet, la face cristallographique générée notamment par le plan cristallin selon (111), en surface de la couche pérovskite, est reconnue pour être davantage propice à engendrer une densité de pièges électroniques plus élevée comparé au plan cristallin selon (001) [202]. Cela pourrait alors apporter un élément de réponse quant à l'évolution de la V_{oc} par rapport au TEA, notamment pour les V_{oc} plus faibles mesurées avec des TEA ≥ 25 s.

L'optimum cristallographique à 1,15 mol.L⁻¹ en pérovskite est donc situé vers 15 s (voir **Figure 57b**) et non plus vers 25 s avec 0,87 mol.L⁻¹ en pérovskite, ce qui est en accord avec l'hypothèse décrite plus tôt en **p. 113** ainsi qu'avec les tendances

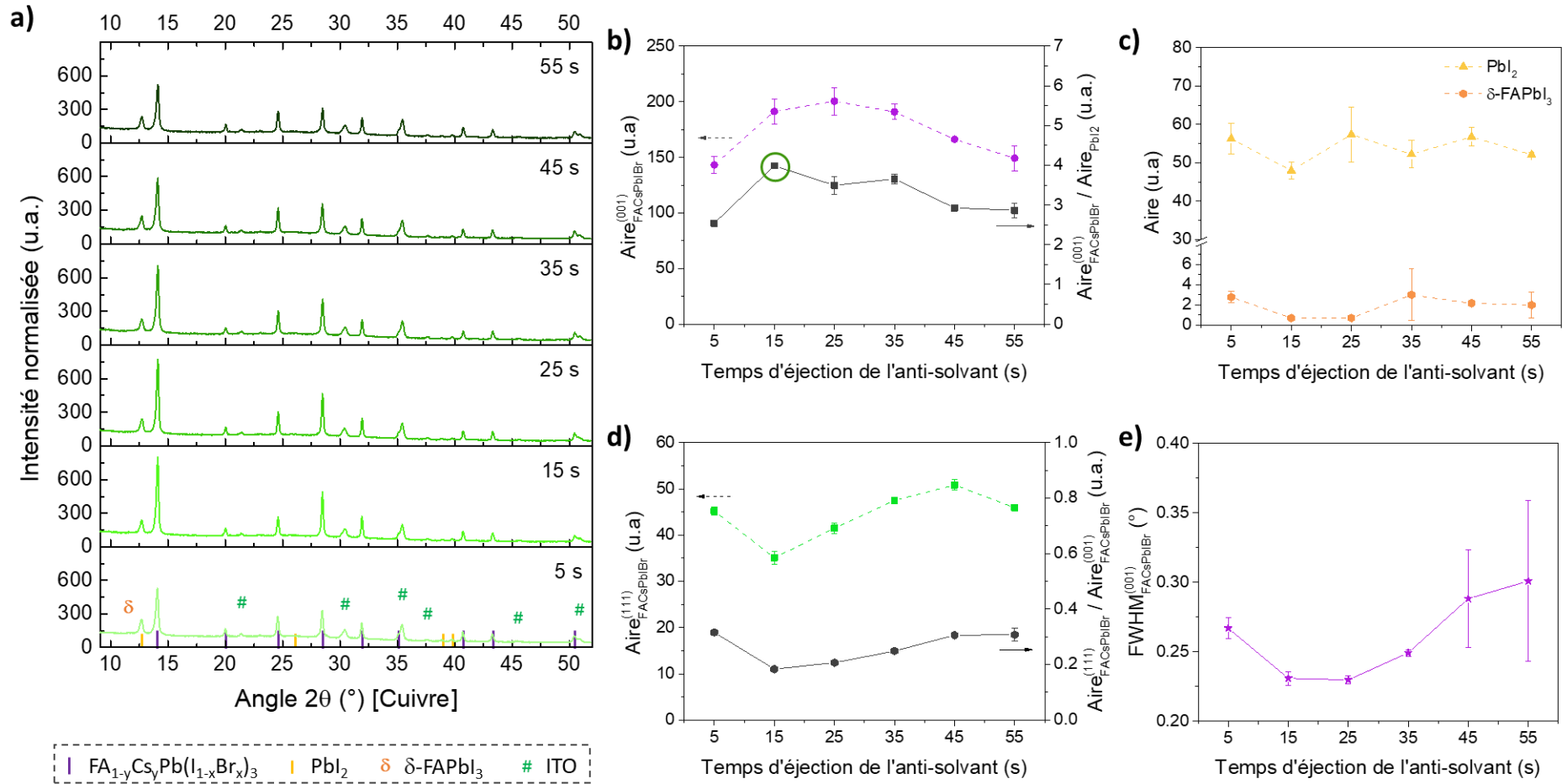


Figure 57 : (a) Diffractogrammes des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en variant le TEA avec : (b) les aires des pics de diffraction principaux relatifs à la phase pérovskite FACsPblBr superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (001) et du Pbl₂ ; (c) les aires des pics de diffraction principaux relatifs aux phases Pbl₂ et δ-FAPbl₃ ; (d) les aires des pics de diffraction relatifs à l'orientation cristalline de la pérovskite selon (001) superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (111) et selon (001) ; et (e) les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction principaux de la phase pérovskite (selon (001)).

observées *via* les acquisitions J-V. Toutefois, il est intéressant de relever que la condition à 5 s permet d'atteindre des performances PV équivalentes à celles obtenues à 15 s (**Figure 55a**), alors que les analyses DRX suggèrent, à l'inverse, des caractéristiques cristallines *a priori* moins avantageuses (voir **Figure 57**).

B.3.2.2.2. Propriétés spectrales

Concernant les propriétés optiques, les spectres d'absorbance de ces mêmes échantillons sont présentés en **Figure 58a**. Ces spectres montrent des résultats en accord avec ceux de la DRX, où un optimum d'absorbance localisé vers 15 s est aussi observé. L'impact du TEA reste néanmoins très faible et est du même ordre de grandeur que l'incertitude liée à la reproductibilité d'un échantillon à un autre (voir **Figure 58b**).

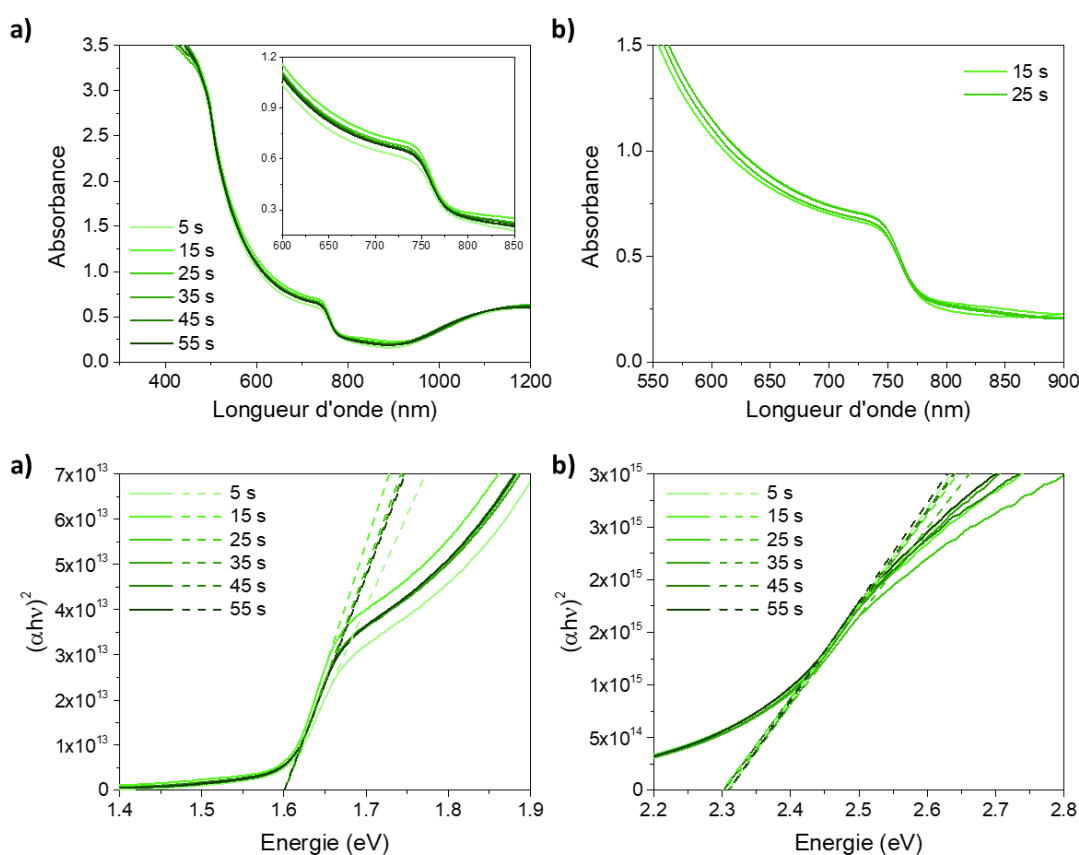


Figure 58 : (a) Spectres d'absorbances des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en variant le TEA (agrandissement du seuil d'absorption de la pérovskite en insertion) ; (b) exemple de variation des spectres d'absorbance au sein d'une même condition dans le cas des TEA à 15 et 25 s ; et diagrammes de Tauc relatifs à (c) la 1^{ère} transition optique (vers 760 nm) et à (d) la 2^{ème} (vers 500 nm).

De plus, la **Figure 59a** regroupe les énergies extraites des diagrammes de Tauc (voir **Figures 58c** et **58d**) pour les deux transitions optiques visibles vers 760 nm et vers 500 nm. Ces deux transitions apparaissent invariantes quel que soit le TEA, ce qui est en accord avec les résultats de DRX. L'énergie de bande interdite optique ($E_{g, \text{optique}}$) pour la phase pérovskite FACsPbIBr est située vers 1,60 eV, ce qui correspond également aux valeurs observées pour la pérovskite obtenue avec une concentration

plus faible. Par ailleurs, les spectres PL affichés en **Figure 59b** témoignent aussi d'une absence de variation dans leur position spectrale, ainsi que de l'absence d'un second pic de PL, comme il a pu être observé dans le cas d'une épaisseur plus faible (voir **Figure 44e**). La seconde transition énergétique, évaluée entre 2,30-2,31 eV sur les spectres d'absorbance, concorde avec le seuil d'absorption du PbI_2 [380], [382], et en accord avec sa présence détectée en DRX.

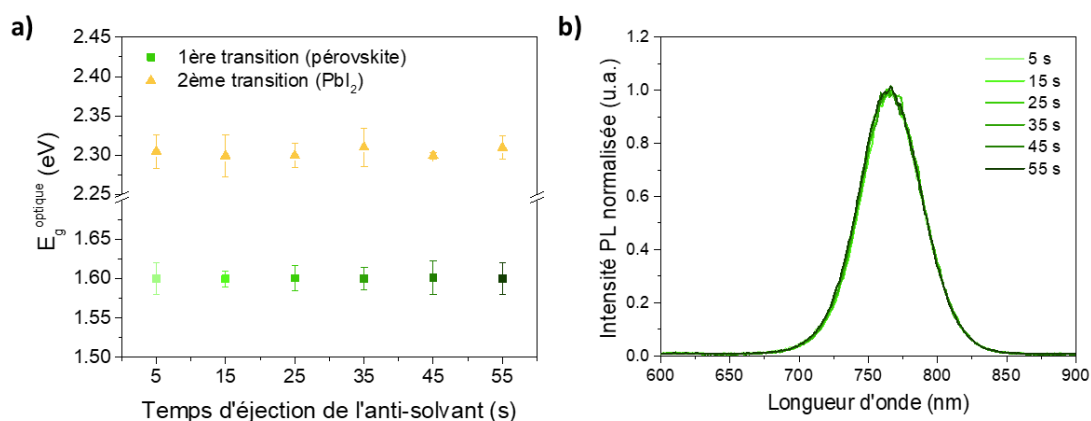


Figure 59 : (A) Energies de bande interdite optique qui découlent des deux transitions optiques précédentes en fonction du TEA ; et (d) spectres PL normalisés en fonction du TEA (excitation côté couche à la longueur d'onde de 467 nm).

Ainsi, les résultats issus de ces caractérisations spectrales apportent des conclusions confortant celles de la DRX, et renforce notamment le fait que la chimie de la phase pérovskite $\text{FACsPbI}_2\text{Br}$ est invariante avec le TEA (E_g constant).

B.3.2.2.3. Propriétés morphologiques

Etant donné que le TEA a une influence non négligeable sur la conformité macroscopique de la couche pérovskite (voir **p. 112**), en particulier dans le cas d'un HTL hydrophobe tel que le TFB, des caractérisations au microscope optique ont donc été effectuées (voir **Figure 60a**). Les clichés révèlent des trous épars et de taille microscopique (diamètre entre 10 à 20 μm) seulement pour un TEA de 5 s. Les autres temps présentent une surface relativement homogène à cette échelle. Ceci est donc analogue à l'observation faite dans le cas d'une concentration en pérovskite plus faible.

D'autres clichés sondant quant à eux une échelle plus fine grâce au MEB ont également été réalisés et sont regroupés en **Figure 60b**. Ils permettent d'apprécier la topographie des couches pérovskite à une échelle nanoscopique. Tout d'abord, ils indiquent une taille des grains de pérovskite, dont la distribution en fonction du TEA est illustrée en **Figure 60c**. Cette taille, aux alentours de 250 à 300 nm en moyenne, demeure dans l'ensemble du même ordre de grandeur quelle que soit la condition employée. De plus, ces images montrent une morphologie de surface accidentée, caractérisée par la présence de régions plus sombres correspondant à des trous, dont certains semblent être traversants. Ce type de morphologie est valable quel que soit le

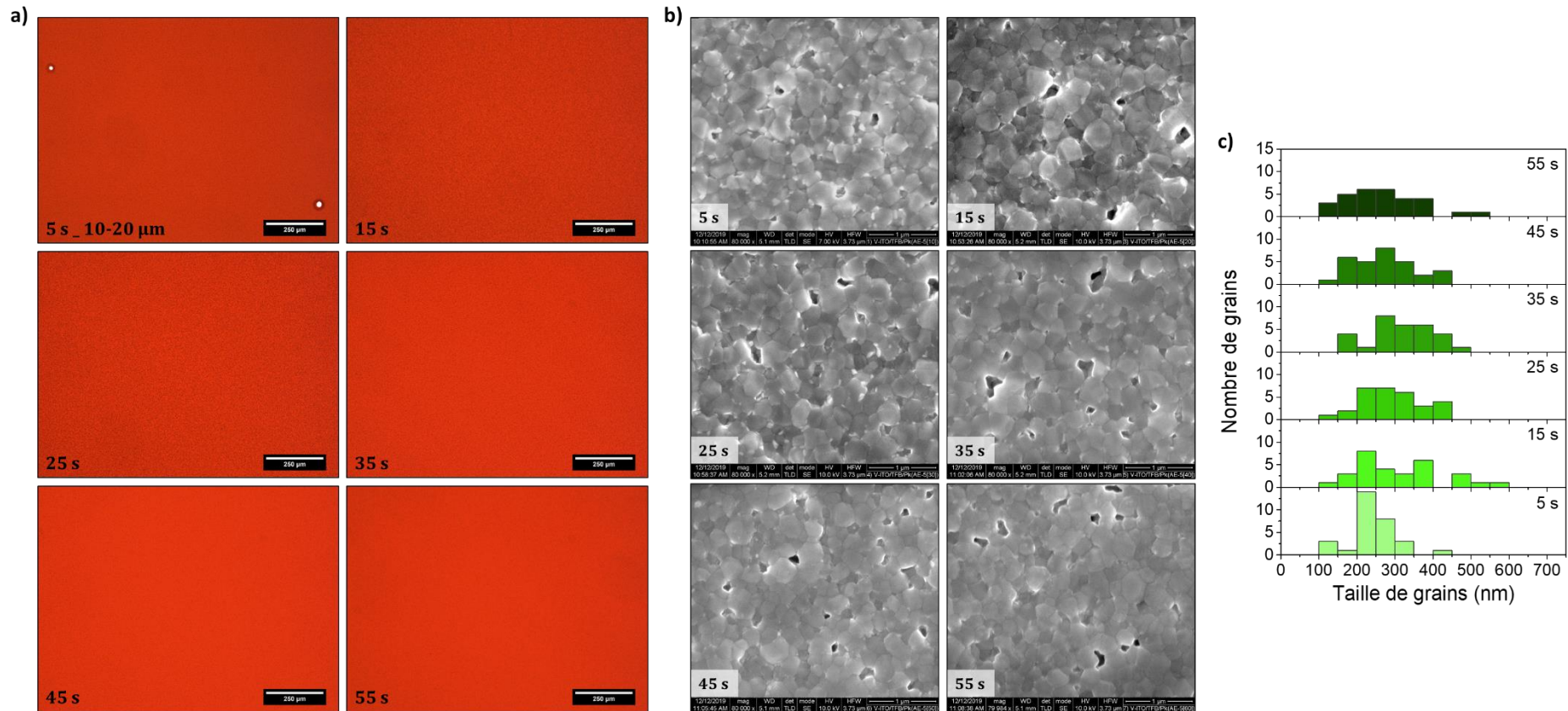


Figure 60 : Clichés obtenus au (a) microscope optique et au (b) MEB de la surface des couches pérovskites élaborées pour les différents TEA (la condition est précisée en bas à gauche de chaque image ; la distance indiquée sur l'image prise en microscope optique pour la condition à 5 s correspond au diamètre des trous présent au sein de la couche pérovskite) ; et (c) tailles des grains pérovskites observés au MEB en fonction du TEA (estimation effectuée sur un total de 30 grains différents présents sur le cliché, les grains les plus petits et les plus brillants n'ont pas été considérés puisqu'ils correspondent au PbI_2 [265]).

TEA et est principalement dicté par la nature hydrophobe de la couche sous-jacente [46]. Cependant, de tels défauts peuvent être délétères pour les performances PV [46], [204], [389], car ils sont en effet susceptibles d'introduire davantage de défauts électroniques en surface, qui peuvent notamment impacter la V_{oc} et le FF [390]. Toutefois, le fait que la morphologie de surface ne soit pas modifiée par le TEA indique que l'amélioration des performances PV en diminuant le TEA ne relève pas de celle-ci.

B.3.2.3. Synthèse

Pour résumer les résultats issus de l'ensemble de ces différentes caractérisations effectuées en cellules et demi-cellules, le TEA agit sur les propriétés structurales et spectrales de la couche pérovskite et semble avoir également une influence non négligeable sur les propriétés électroniques (transport des charges électroniques voire ioniques) d'après les acquisitions J-V. Ces résultats sont dans l'ensemble cohérents entre eux et indiquent un optimum localisé vers les TEA courts (aux environs de 15 s) où la cristallinité, l'absorbance et l'efficacité η sont maximisées. Néanmoins, le cas singulier d'un TEA à 5 s conduit lui aussi à l'une des meilleures efficacités atteintes en cellule et ce, malgré des caractéristiques optiques et structurales qui semblent *a priori* moins avantageuses en dispositif. Il est donc clair que les mécanismes sur lesquels agit le TEA ne sont pas intégralement compris et ne sont pas sondés par les instruments de caractérisation employés jusqu'à présent. Seules les mesures J-V suggèrent des modifications sur le plan électronique et/ou énergétique de la couche pérovskite avec le TEA (variation de FF, V_{oc} et hystérèse). D'autres outils de caractérisation telle que la TRPL et l'UPS aideraient probablement à une meilleure compréhension des phénomènes relatifs au TEA.

Par ailleurs, la surface inhomogène des couches pérovskites visible au MEB indique que la cristallisation de la pérovskite n'est pas insensible à la nature hydrophobe du TFB qu'importe le TEA. Même si, comme nous avons pu le voir antérieurement, l'utilisation du PC₆₀BM peut compenser dans une certaine mesure l'inconvénient de trous au sein de la couche pérovskite en évitant de potentiels contacts P/N d'être des sites recombinants majeurs [239], il est préférable d'éviter cette situation pour élaborer des dispositifs pérovskites plus performants. Afin d'améliorer cette morphologie, nous nous sommes alors concentrés sur l'étape de recuit de la couche pérovskite, étape pendant laquelle la phase pérovskite cristalline se forme concrètement. Ceci est donc l'objet de la suite de cette étude.

B.3.3. Introduction d'un temps de séchage avant recuit (TSAR)

L'approche consiste à réaliser un recuit de la couche pérovskite (juste après le l'étape du TEA) dans des conditions plus douces afin d'éviter l'évaporation

potentiellement trop rapide des solvants et donc d'obtenir une couche davantage homogène à l'échelle nanoscopique. Pour ceci, une étape intermédiaire a été introduite entre la fin de l'enduction centrifuge et le début du recuit thermique.

Dans la littérature, il est possible de rencontrer ce type d'approche pour élaborer la couche pérovskite [38], l'objectif étant de réaliser des cellules solaires sans employer de recuit thermique dans le procédé de fabrication de la couche pérovskite [414] voire du dispositif entier [415]. Ceci peut être particulièrement attractif d'un point de vue industriel [416]. Certaines études réalisent un tel recuit *via* l'assistance d'un solvant (ou mélange de solvants) [28], [261], [415], [417] ou choisissent de réaliser un recuit graduel ou à étapes multiples [366], [418], ceci également dans le but de promouvoir les propriétés de la couche pérovskite et donc les performances des cellules solaires [261], [417]. La nature de l'anti-solvant semble aussi avoir une influence à ce niveau [414] et certains d'entre eux, dont l'AE, semble mieux se prêter à cette approche [38]. Ces recherches portent majoritairement sur des pérovskites mono-cation telle que la MAPbI₃, mais il en existe aussi quelques-unes sur des pérovskites mixtes [416]. Et justement la présence de césium semble permettre en particulier la formation de la couche pérovskite sans aide thermique tout en accédant à des hautes performances [39], [46]. Cette approche peut donc s'appliquer tout particulièrement à notre cas d'étude. Nous avons par la suite choisi un séchage à température ambiante sans solvant et sans recuit graduel afin de limiter le nombre de paramètres d'étude d'une part et d'avoir une plus grande maîtrise de ce nouveau procédé d'autre part. Ainsi, un temps de séchage avant recuit (TSAR) de 20 min a été sélectionné et testé sur les 3 TEA les plus prometteurs (5 s, 15 s et 35 s) afin de connaître la synergie potentielle entre ces deux paramètres de dépôt.

B.3.3.1. Influence du couplage du TEA et du TSAR sur la morphologie de la couche active et sur les performances photovoltaïques

Commençons d'abord par évaluer si cette étape de séchage à température ambiante permet effectivement d'améliorer la morphologie de surface des couches pérovskites. Les clichés obtenus au MEB sont présentés en **Figure 61** en fonction des différentes conditions étudiées. Les conditions en question sont une combinaison entre le TEA et le TSAR : trois TEA et deux TSAR sont considérés ici avec, respectivement, 5, 15, 35 s et 0, 20 min (soit six conditions au total).

Dès lors qu'un TSAR de 20 min est appliqué pour élaborer la couche pérovskite, la morphologie de surface évolue de manière significative quel que soit le TEA utilisé. Il est en effet possible d'observer que la topographie précédemment rencontrée disparaît pour laisser place à une morphologie plus homogène et dénuée de trous nanoscopiques. Par conséquent, l'introduction du TSAR permet d'envisager une possible amélioration des paramètres PV, notamment la V_{oc} et le FF. Par ailleurs, le TSAR conduit également à une diminution de la taille des grains (*i.e.* de 250-300 nm pour un

TSAR de 0 min, à environ 200 nm voire moins pour un TSAR de 20 min ; voir **Figure 61b**). Néanmoins, d'après la littérature [18], [387], [388], les matériaux pérovskites apparaissent généralement relativement tolérants vis-à-vis des défauts présents aux joints de grain.

Des acquisitions J-V ont donc été effectuées sur les dispositifs pérovskites correspondants à ces mêmes conditions. Les résultats sont regroupés en **Figure 62** et dans le **Tableau 8**. Les courbes J-V typiques pour ces six conditions sont compilées en **Figure 63a** et illustrées séparément en **Figures 63b** à **63g** en fonction du sens de balayage de tension.

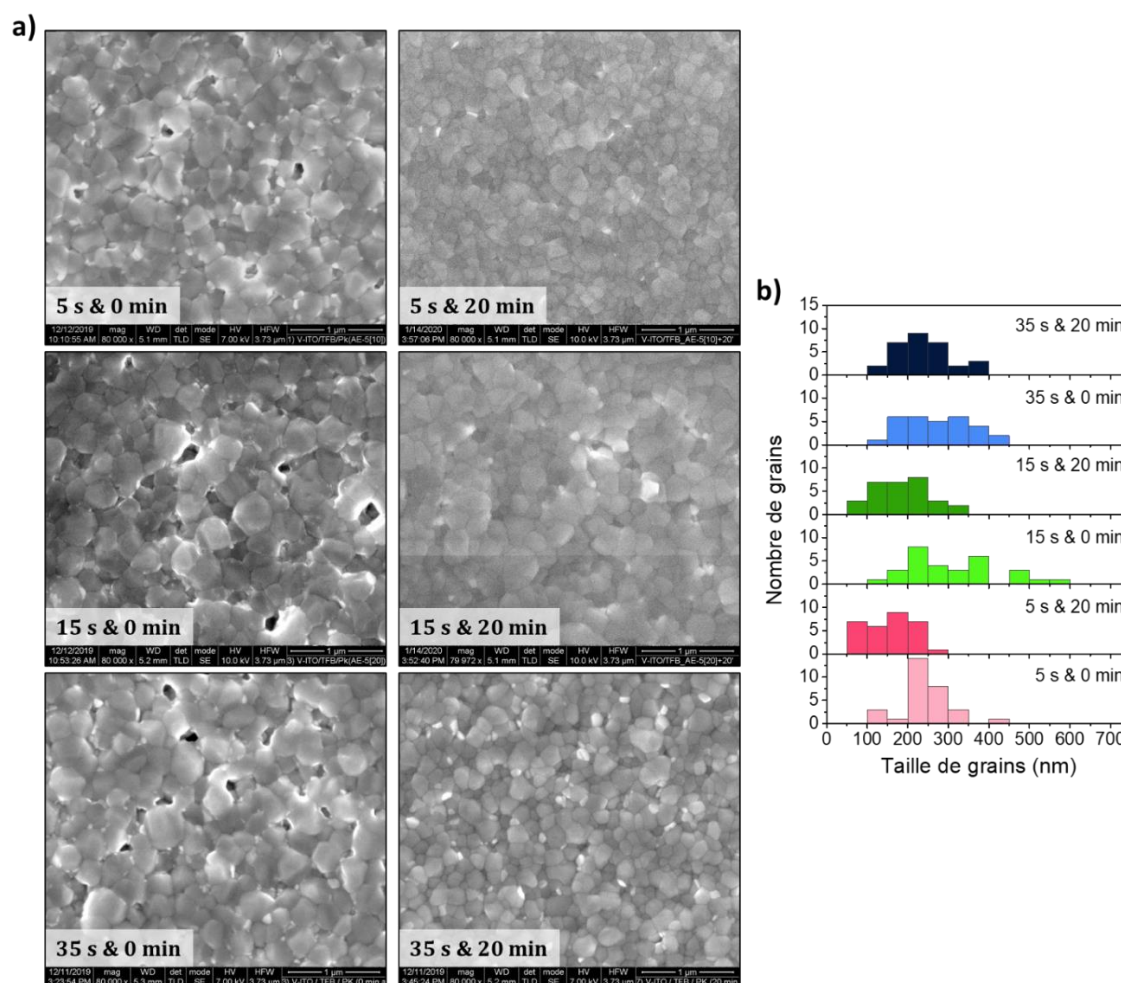


Figure 61 : (a) Clichés effectués au MEB de la surface des couches pérovskites en fonction de la combinaison du TEA et du TSAR indiquée comme suit « TEA & TSAR » sur les images ; et (b) tailles des grains pérovskites respectifs observés au MEB (estimation effectuée sur un total de 30 grains différents présents sur le cliché, les grains les plus petits et les plus brillants n'ont pas été considérés puisqu'ils correspondent au PbI_2 [265]).

D'après la **Figure 62a**, un gain en PCE apparaît avec l'ajout de 20 min de TSAR excepté dans le cas d'un TEA à 5 s, pour lequel d'ailleurs la population de grains de faible taille est la plus importante. Une légère amélioration de l'efficacité est observée avec l'ajout de cette étape de séchage pour un TEA de 15 s (de $14,3 \pm 0,8 \%$ à $15,9 \pm 0,9 \%$ en

moyenne) et le gain est davantage prononcée si un TEA de 35 s est employé (de $11,9 \pm 1,1$ % à $15,7 \pm 0,6$ % en moyenne). En revanche, les performances sont légèrement diminuées pour un TSAR de 5 s (de $14,8 \pm 1,2$ % à $13,7 \pm 0,4$ % en moyenne ; voir **Tableau 8**). Par conséquent, le TSAR possède une influence sur les efficacités des dispositifs pérovskites dont l'amplitude dépend du TEA : excepté le cas particulier à 5 s. Le gain apporté par le TSAR semble donc plus important lorsque le TEA est éloigné de son optimum (*i.e.* TEA courts), permettant aux différentes conditions de converger vers des performances identiques.

Influence de l'introduction d'un temps de séchage avant recuit (TSAR) couplé à différents TEA sur les résultats J-V

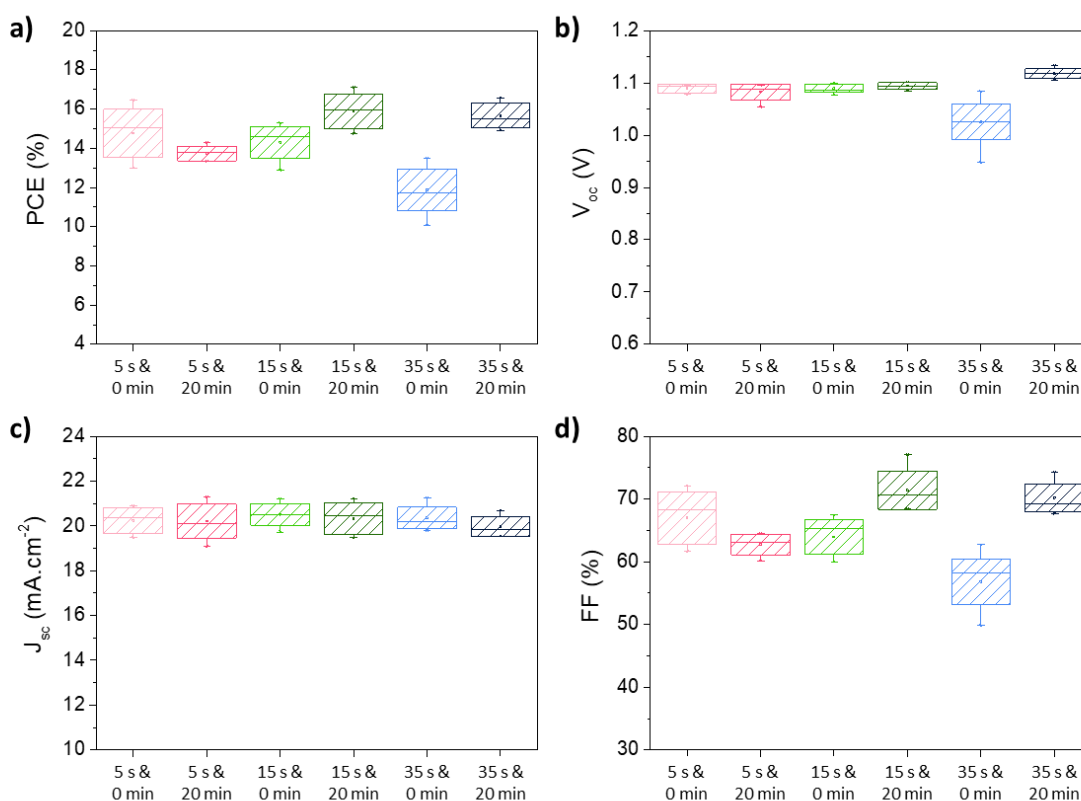


Figure 62 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés en fonction de la combinaison du TEA et du TSAR et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre entre 6 et 9 cellules au total pour toutes les conditions exceptées celle à 35 s & 0 min qui en dénombre une quinzaine, et toutes ont été réalisées sur plusieurs campagnes de fabrication.

Cette convergence s'opère notamment par une hausse du FF et de la V_{oc} . La résistance en série tend effectivement à diminuer (R_s et R_{oc}) et la résistance parallèle (R_{sc}) tend à augmenter suite à l'ajout du TSAR (voir **Tableau 8**), d'où de meilleures caractéristiques en cellules sur le plan résistif et le gain en FF qui culmine à 71-72 % en moyenne (notamment pour des TEA à 15 et 35 s).

Concernant la V_{oc} , celle-ci tend vers une valeur d'environ 1,1 V en moyenne (voir **Figure**

62b). Toutefois, puisque la V_{oc} est déjà située dans cet ordre de grandeur pour les TEA à 5 et 15 s (sans TSAR), aucune variation significative n'est observée entre 0 et 20 min de TSAR, contrairement à un TEA de 35 s où le gain est conséquent. En effet, la V_{oc} sans TSAR étant plus faible, un gain de 100 mV en moyenne est observé (voir **Figure 62b** et **Tableau 8**). Cependant, il est intéressant de relever que la V_{oc} finale dans ce dernier cas (condition à 35 s & 20 min) surpasse sensiblement de + 23 mV en moyenne celles des conditions des autres TEA ($1,117 \pm 0,009$ V vs $1,094 \pm 0,006$ V ; voir **Tableau 8**). Cet écart et les différences de comportements entre l'évolution du FF et celle de la V_{oc} (**Figures 62b** et **62d**) laisse ainsi suggérer des mécanismes internes différents (*i.e.* causes différentes et/ou plus ou moins prépondérantes) dans le cas d'un TEA dit « non-optimal » de 35 s et d'un TEA dit « optimal » de 15 s (et de 5 s).

La J_{sc} apparaît quant à elle peu dépendante des paramètres de procédé étudiés (voir **Figure 62c** et **Tableau 8**).

Tableau 8 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 62**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

TEA & TSAR	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
5 s & 0 min	1,089 ± 0,008 (1,093)	20,2 ± 0,6 (20,9)	67,0 ± 4,2 (72,1)	14,8 ± 1,2 (16,5)	2,47 ± 0,24 (2,24)	8,6 ± 2,7 (5,6)	934 ± 404 (1644)
5 s & 20 min	1,083 ± 0,015 (1,095)	20,2 ± 0,8 (20,8)	62,8 ± 1,7 (62,8)	13,7 ± 0,4 (14,3)	2,39 ± 0,55 (1,98)	9,7 ± 2,5 (8,3)	841 ± 436 (1062)
15 s & 0 min	1,090 ± 0,008 (1,084)	20,5 ± 0,5 (21,2)	64,0 ± 2,8 (66,4)	14,3 ± 0,8 (15,3)	2,56 ± 0,16 (2,32)	9,9 ± 2,6 (6,0)	1122 ± 456 (1370)
15 s & 20 min	1,094 ± 0,006 (1,097)	20,3 ± 0,7 (20,2)	71,4 ± 3,0 (77,1)	15,9 ± 0,9 (17,1)	2,32 ± 0,37 (2,30)	6,9 ± 1,5 (5,1)	1609 ± 183 (1788)
35 s & 0 min	1,025 ± 0,034 (1,084)	20,4 ± 0,5 (19,9)	56,8 ± 3,6 (62,7)	11,9 ± 1,1 (13,5)	3,65 ± 1,06 (2,57)	11,2 ± 1,6 (7,1)	741 ± 381 (1097)
35 s & 20 min	1,117 ± 0,009 (1,117)	20,0 ± 0,4 (20,7)	70,2 ± 2,2 (71,8)	15,7 ± 0,6 (16,6)	3,17 ± 0,60 (2,74)	7,7 ± 1,2 (7,4)	1480 ± 466 (1720)

Pour ce qui est des courbes J-V acquises dans les deux sens de balayage en tension (voir **Figures 63c** à **63h**), il est possible de s'apercevoir que toutes les conditions considérées amènent à une hystérèse (exceptées celle à 35 s & 0 min comme observé dans la section **p. 136**). De la même manière, l'indice d'hystérèse a également été calculé grâce à l'équation (12) et son amplitude est illustrée en **Figure 63b**. Ainsi, il est mis en évidence que le TSAR accentue l'hystérèse et ce, en particulier pour 35 s en TEA, où l'hystérèse inverse (IH négatif) disparaît. Cette tendance semble suivre la même que celle du PCE en fonction de la combinaison du TEA et du TSAR.

Ainsi, les deux conditions suivantes, 15 s & 20 min et 35 s & 20 min apparaissent toutes deux équivalentes en efficacité dont les moyennes sont comprises entre 15,5 et 16 %. Il peut être noté que, toute condition confondue, la cellule championne atteint 17,1 % en PCE et a été obtenue avec la condition à 15 s & 20 min (sur 6 cellules au total), notamment à l'aide d'un FF élevé (77,1 %). La cellule championne à 35 s & 20 min s'élève quant à elle à 16,6 % et est donc un peu en-dessous

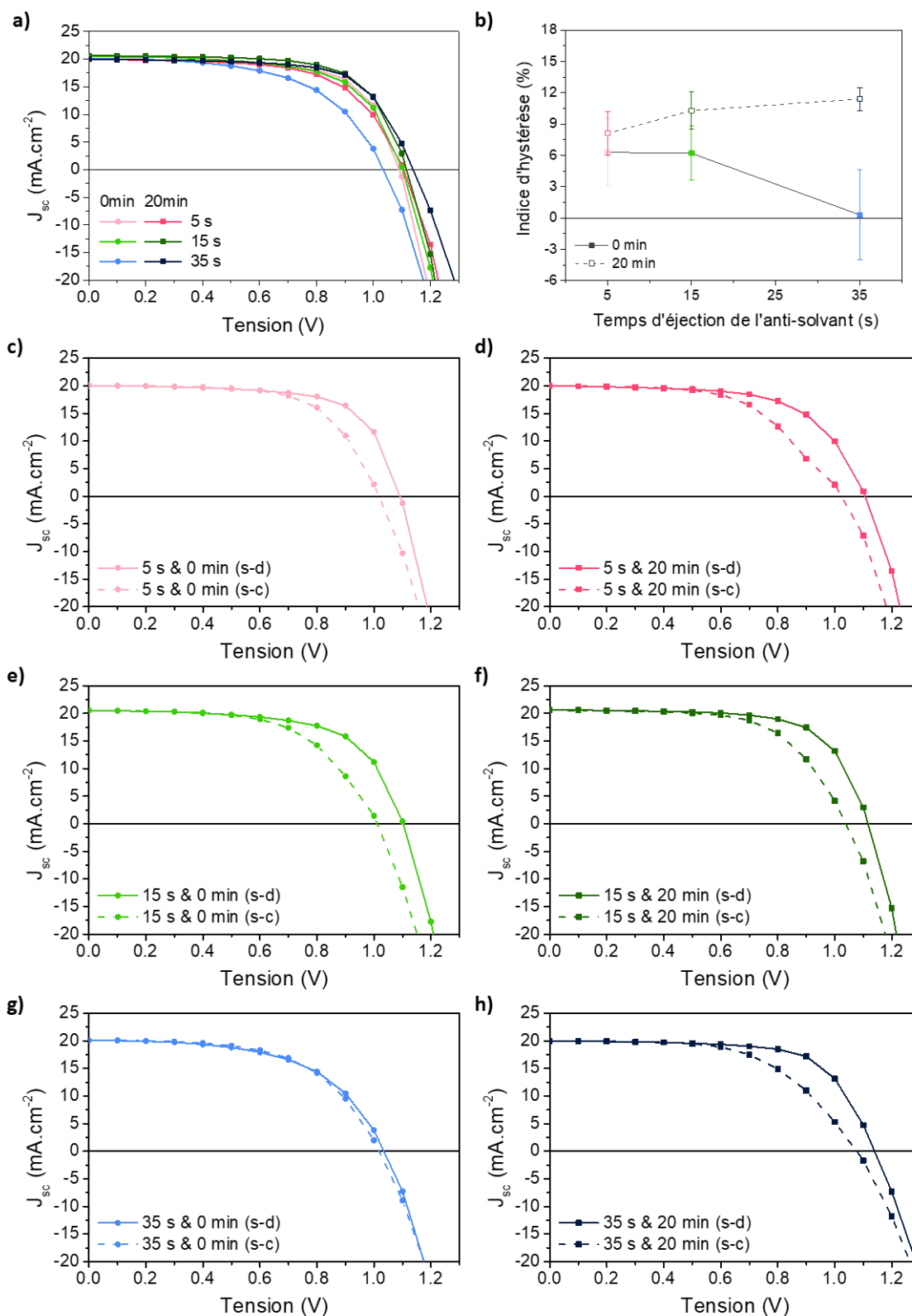


Figure 63 : (a) Comparaison des courbes J-V obtenues seulement dans le sens descendant en fonction du TEA et du TSAR ; (b) moyenne de l'indice hystérèse des dispositifs pérovskites pour chacune des conditions étudiées ; et courbes J-V typiques de ces cellules pérovskites, acquises dans les deux sens de balayage (« s-d » et « s-c ») pour chaque « TEA & TSAR » : (c) 5 s & 0 min, (d) 5 s & 20 min, (e) 15 s & 0 min, (f) 15 s & 20 min, (g) 35 s & 0 min et (h) 35 s & 20 min.

(en raison de son FF à 71,8 %). Cette dernière possède néanmoins l'avantage d'avoir une V_{oc} supérieure : un maximum à 1,13 V a pu être enregistré pour 35 s & 20 min contre 1,10 V au mieux pour 15 s & 20 min. Par conséquent, ces deux conditions se révèlent prometteuses, notamment pour la suite de ces travaux de thèse dans le cadre d'une application en dispositifs semi-transparents (voir **IV.B, p. 194-240**).

En conclusion, l'introduction du TSAR permet bien d'améliorer les performances en dispositifs. L'évolution vers une meilleure morphologie dénuée de trous pourrait jouer un rôle en diminuant notamment la densité de pièges en surface et en améliorant les interfaces avec la couche pérovskite, en particulier vis-à-vis de la couche supérieure (PC₆₀BM), d'où les variations en FF et en V_{oc} . Toutefois, le cas particulier du TEA à 5 s, *i.e.* meilleure morphologie mais PCE inchangé, suppose que d'autres phénomènes agissent en parallèle (et potentiellement dans des proportions différentes). Ainsi, afin d'approfondir plus précisément les conséquences induites par l'ajout d'une étape de séchage à température ambiante, nous avons choisi d'étudier l'influence de la variation du TSAR pour un TEA fixé à 35 s, puisque cette condition conduit notamment à des variations d'efficacité plus importantes. C'est l'objet principal de la section qui suit.

Evidemment, la batterie de caractérisations employées jusqu'à présent a également été effectuée sur les échantillons en demi-cellules qui combinent le TEA et le TSAR. Pour éviter la redondance des résultats (DRX et absorbance), les données non présentées sur ce sujet (**p. 144-149** et **p. 160-163**) sont regroupées en **Annexe E**.

B.3.3.2. Focus sur le temps de séchage avant recuit [thermique] (TSAR)

B.3.3.2.1. Morphologie de surface et caractérisations J-V en dispositifs opaques

Pour cette étude portant spécifiquement sur l'influence du TSAR (TEA fixé à 35 s), différents temps ont été accomplis avec 0, 5, 10, 15, 20, 30 et > 45 min (la condition de référence étant celle à 0 min). Une condition supplémentaire a été rajoutée avec l'absence totale de recuit thermique afin de connaître l'influence du recuit en lui-même, et s'intitule « Non recuit ». Un séchage d'au moins 2 h (en BAG) a alors été réalisée dans ce dernier cas avant d'effectuer les diverses caractérisations pour les demi-cellules et le dépôt de la couche supérieure de PC₆₀BM pour les cellules solaires complètes.

Considérons tout d'abord l'évolution de l'état de surface des couches pérovskites observé au MEB en variant le TSAR. Les images MEB, présentées en **Figure 64a**, mettent en évidence la disparition des trous de taille nanoscopique dès qu'un TSAR est appliqué, ce qui est en accord avec les précédentes observations. L'étape de séchage permet ainsi d'obtenir une plus grande homogénéité et conformité de la couche pérovskite. De plus, la dimension de la taille des grains de pérovskite est également diminuée avec l'ajout du TSAR, passant d'une moyenne de 250-300 nm à environ

200 nm (voir **Figure 64b**). Ces observations sont valables pour toutes les conditions dès lors que le recuit est retardé, c'est-à-dire dès 5 min de TSAR. L'introduction d'un temps de séchage avant recuit permet donc une cristallisation et une croissance moins brutale de la pérovskite sur le TFB.

Par ailleurs, il est à noter que la condition « Non recuit » ne présente pas de petits cristaux visibles en blanc au MEB (voir **Figure 64a**) qui constellent la surface de toutes les autres conditions. Ces grains sont attribués dans la littérature à la phase de PbI_2 [265], suggérant donc l'absence de cette phase lorsqu'aucun recuit n'est appliqué.

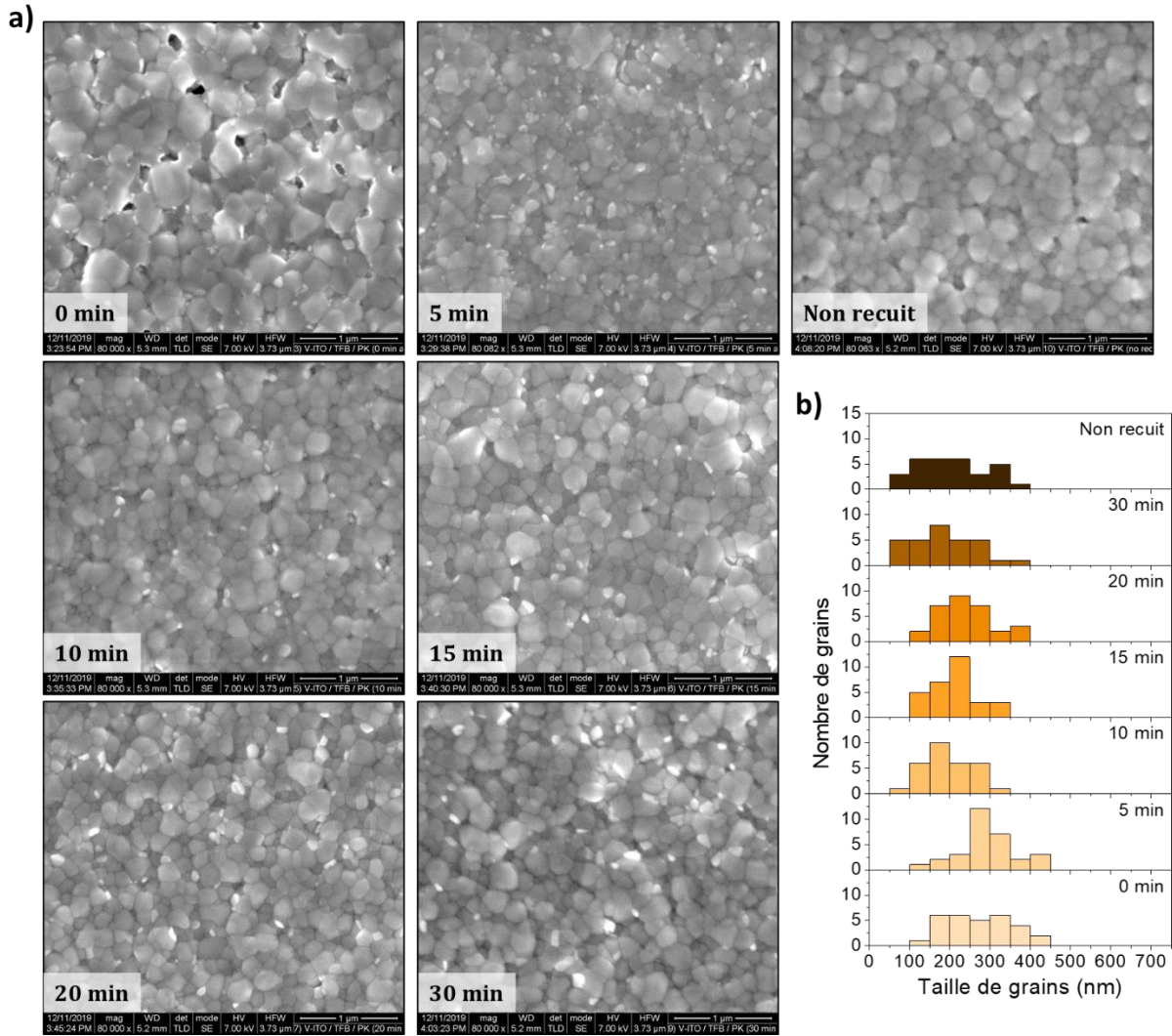


Figure 64 : (a) Clichés MEB de la surface des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en fonction du TSAR (TEA à 35 s); et (b) tailles des grains pérovskites respectifs observés au MEB (estimation effectuée sur un total de 30 grains différents présents sur le cliché, les grains les plus petits et les plus brillants n'ont pas été considérés puisqu'ils correspondent au PbI_2 [265]).

En ce qui concerne les performances des dispositifs pérovskites qui découlent de ces différentes conditions, les résultats sont regroupés en **Figure 65** et dans le **Tableau 9**. L'efficacité grimpe rapidement dès lors qu'un séchage à température ambiante de quelques minutes est introduit (≥ 5 min). Le gain semble ensuite ralentir aux alentours de 15 à 20 min et semble être globalement équivalent au-delà (voir **Figure**

65a). Le PCE évolue en effet de $\sim 12\%$ en moyenne avec un TSAR de 0 min à $\sim 15\%$ en moyenne avec un TSAR au-delà de 15 min (voir **Tableau 9**), atteignant $15,7 \pm 0,6\%$ en moyenne avec 20 min de séchage (soit un gain d'efficacité de plus de 3 % absolus).

Cela résulte d'une amélioration particulièrement significative du FF de 10-13 % absolus (voir **Figure 65d**). La V_{oc} suit également une forte amélioration avec un gain de près de 100 mV (voir **Figure 65b**). En revanche, il est intéressant de relever qu'une légère baisse de J_{sc} entre 0,5 et 1 mA.cm⁻² peut être observée en contrepartie de l'ajout du TSAR (sous réserve qu'un recuit soit appliqué).

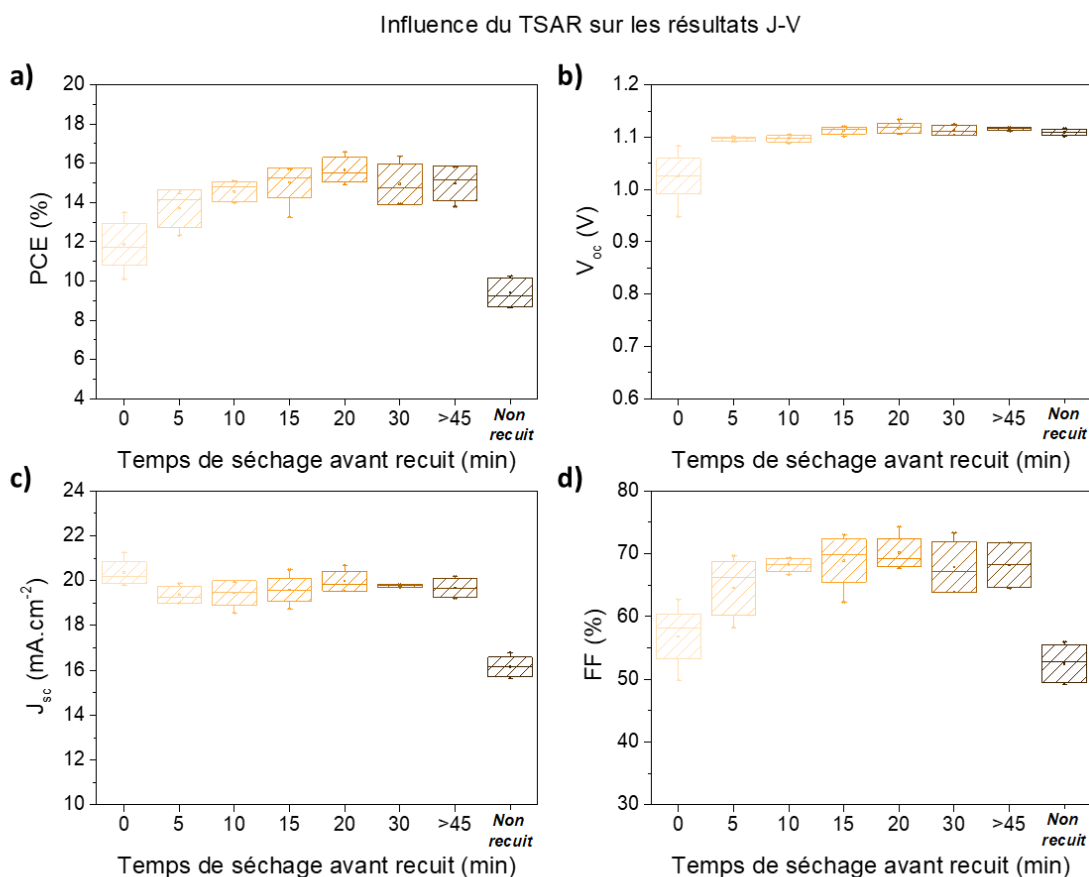


Figure 65 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) réalisés en fonction du TSAR (TEA à 35 s) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre entre 6 et 9 cellules au total pour les conditions à 5, 10, 15, 20 min et « Non recuit », de 4 cellules pour les conditions à 30 et >45 min et d'une quinzaine pour la condition à 0 min ; toutes ont été réalisées sur plusieurs campagnes de fabrication.

Par ailleurs, la dernière condition, *i.e.* « Non recuit », apporte des informations complémentaires vis-à-vis de la dynamique des paramètres PV. En effet, le PCE qui en résulte est plus faible que les autres conditions toutes confondues avec une moyenne de $9,4 \pm 0,7\%$ (voir **Figure 65a** et **Tableau 9**). Cette observation est en accord avec la littérature [39], [419]. Les études mettent effectivement en avant une synergie favorable dans le cas de la pérovskite mixte avec le mélange de la partie organique FA (et MA) et

du Cs pour réaliser des couches pérovskites photo-actives même à température ambiante [416]. Il est donc possible d'obtenir ici des cellules solaires fonctionnelles même sans faire usage d'un recuit thermique. Cependant, ce dernier semble toutefois nécessaire pour permettre d'atteindre de plus hauts rendements [416].

Tableau 9 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 65**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

TSAR	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
0 min	1,025 ± 0,034 (1,084)	20,4 ± 0,5 (19,9)	56,8 ± 3,6 (62,7)	11,9 ± 1,1 (13,5)	3,65 ± 1,06 (2,57)	11,2 ± 1,6 (7,1)	741 ± 381 (1097)
5 min	1,097 ± 0,004 (1,094)	19,4 ± 0,4 (19,0)	64,6 ± 4,2 (69,7)	13,7 ± 1,0 (14,5)	3,11 ± 0,78 (2,54)	9,9 ± 3,8 (6,6)	1854 ± 347 (1710)
10 min	1,097 ± 0,006 (1,099)	19,4 ± 0,5 (19,9)	68,2 ± 1,0 (69,0)	14,6 ± 0,5 (15,1)	2,43 ± 0,05 (2,36)	7,3 ± 0,8 (7,0)	2107 ± 487 (2344)
15 min	1,113 ± 0,007 (1,115)	19,6 ± 0,5 (19,3)	68,9 ± 3,4 (73,0)	15,0 ± 0,7 (15,7)	2,77 ± 0,47 (2,62)	8,2 ± 0,8 (7,5)	1786 ± 848 (2511)
20 min	1,117 ± 0,009 (1,117)	20,0 ± 0,4 (20,7)	70,2 ± 2,2 (71,8)	15,7 ± 0,6 (16,6)	3,17 ± 0,60 (2,74)	7,7 ± 1,2 (7,4)	1480 ± 466 (1720)
30 min	1,113 ± 0,010 (1,125)	19,8 ± 0,1 (19,8)	67,9 ± 4,0 (73,3)	14,9 ± 1,0 (16,4)	2,89 ± 0,14 (2,73)	7,6 ± 0,4 (7,3)	1000 ± 600 (1754)
>45 min	1,116 ± 0,003 (1,119)	19,7 ± 0,4 (19,7)	68,2 ± 3,6 (71,8)	15,0 ± 0,9 (15,8)	2,62 ± 0,06 (2,67)	8,0 ± 0,5 (7,4)	1188 ± 712 (1884)
Non recuit	1,109 ± 0,006 (1,110)	16,1 ± 0,4 (16,8)	52,5 ± 3,1 (54,9)	9,4 ± 0,7 (10,2)	4,19 ± 0,93 (3,46)	15,0 ± 2,2 (13,4)	326 ± 29 (340)

Plus en détails, il s'agit principalement du FF et de la J_{sc} qui sont très fortement impactés par l'absence de recuit comme le montre les **Figures 65c** et **65d** et les valeurs du **Tableau 9**. Cela indique donc assurément une problématique de transfert de charges aux interfaces de la couche pérovskite, particulièrement visible avec la R_s et la R_{oc} significativement plus élevées (voir **Tableau 9**), ainsi qu'au niveau optique impactant la photo-conversion. Les mesures d'absorbance présentées plus loin permettront d'éclairer ce dernier point (voir **p. 156**). De plus, malgré un faible FF et J_{sc} , la V_{oc} est du même ordre de grandeur que l'ensemble des autres conditions avec TSAR > 0 s, avec environ 1,11 V (voir **Figure 65d** et **Tableau 9**). Cela est ainsi supérieur par rapport au cas où le recuit thermique est appliqué sans TSAR. Cela démontre donc que le TSAR peut être bénéfique sur le plan de la V_{oc} indépendamment du fait qu'il y ait un recuit ou non (contrairement au FF et à la J_{sc}) et prouve également que le recuit agit principalement au niveau du transport, transfert et collecte des charges générées.

Typiquement, les courbes J-V associées à ces différentes conditions et mesurées dans les deux sens de balayage sont illustrées en **Figures 66c** à **66h**. L'IH a également été extrait et est représenté en **Figure 66b**. L'amplitude de l'hystérèse est alors plus prononcée avec le TSAR et apparaît relativement indifférent de la durée de séchage. Dans l'ensemble, les observations à ce sujet semblent identiques à ce qui a déjà pu être décrit dans les sections précédentes.

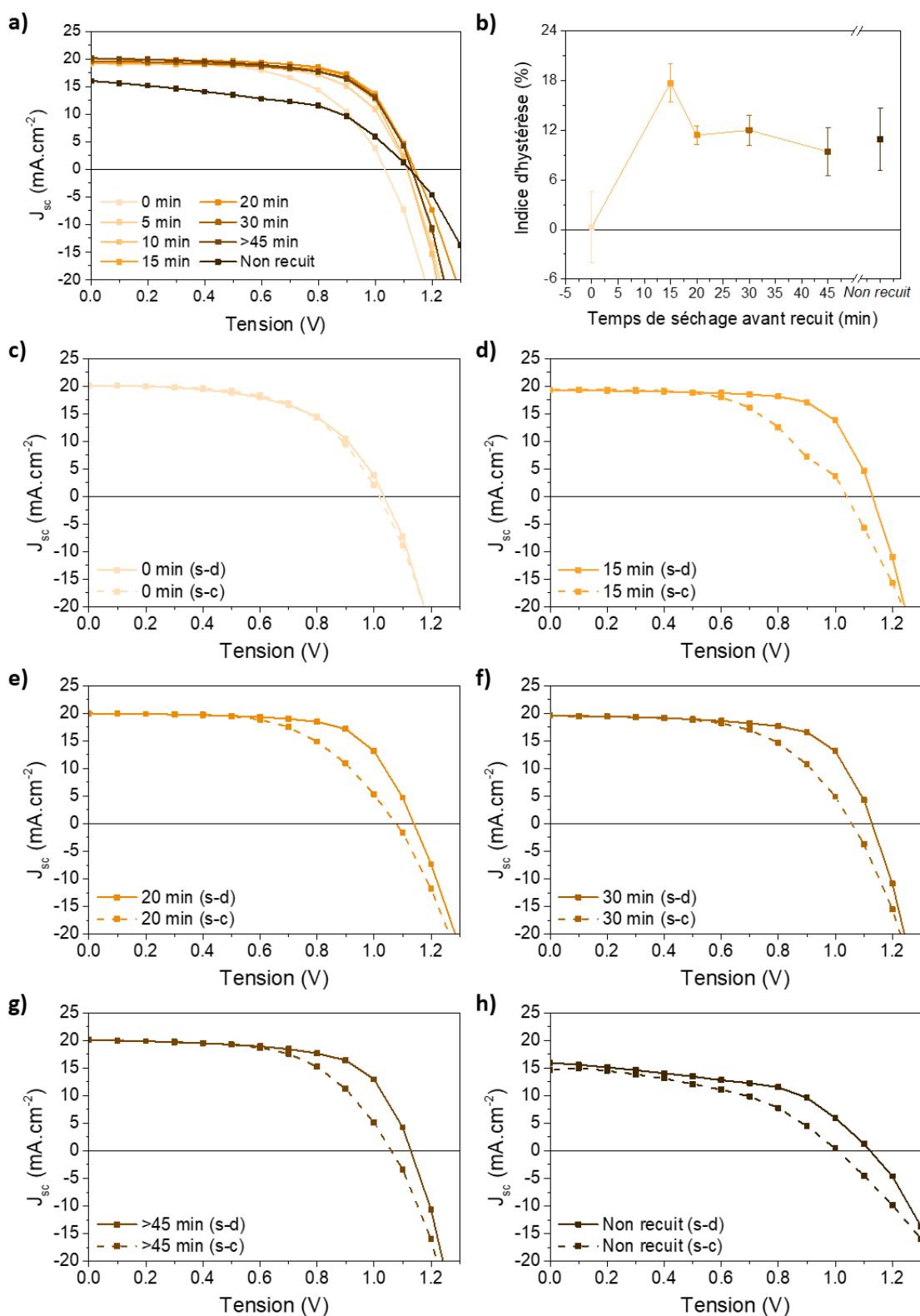


Figure 66 : (a) Comparaison des courbes J-V obtenues seulement dans le sens descendant en fonction du TEA et du TSAR ; (b) moyenne de l'indice hystérèse des dispositifs pérovskites pour chacune des conditions étudiées ; et courbes J-V typiques de ces cellules pérovskites, acquises dans les deux sens de balayage (« s-d » et « s-c ») pour différents TSAR : (c) 0 min, (d) 15 min, (e) 20 min, (f) 30 min, (g) > 45 min et (h) « Non recuit ».

Ainsi, à la suite de ces résultats, le TSAR conduit à une meilleure morphologie de surface et à l'amélioration de l'efficacité des dispositifs pérovskites (notamment la V_{oc}), les deux étant probablement corrélées. La période transitoire nécessaire pour atteindre un maximum d'efficacité dure environ 15-20 min. Le recuit thermique qui suit favorise quant à lui transport des charges (gain en résistance série et donc en FF). Le fait de retarder ce recuit permet alors d'améliorer en particulier les interfaces de la couche pérovskite et ainsi d'exploiter une part plus grande du potentiel de ces cellules PV.

B.3.3.2.2. Propriétés structurales et spectrales des couches pérovskites

Concentrons-nous maintenant sur les propriétés intrinsèques des couches pérovskites correspondant aux différentes conditions qui précèdent, avec des caractérisations structurales et spectrales. Les résultats de DRX sont regroupés en **Figure 67a** et les différents paramètres extraits (aires, ratios d'aires et largeurs à mi-hauteur des pics de diffractions) sont présentés en **Figure 67b à 67e**.

D'après ces résultats, trois observations principales peuvent être effectuées. La première porte sur les variations des caractéristiques relatives à la phase cristalline pérovskite suite à l'ajout de l'étape de séchage (voir **Figures 67b, 67d et 67e**).

La deuxième observation est mise en évidence avec la **Figure 67c** et correspond à l'apparition de deux nouvelles phases cristallines, notées φ_1 et φ_2 que nous décrirons plus en détails ci-après, et qui s'accompagne de quelques changements concernant les phases de PbI_2 et de δ -FAPbI₃.

Enfin, de la même manière que la stabilisation des performances PV des cellules avec le TSAR (voir **Figure 65**), ces différents changements décrits ci-avant se stabilisent également et ce, dès 5 min (voir **Figures 67b à 67e**). Ainsi les conditions avec le TSAR présentées en **Figure 67** (*i.e.* de 5 à 30 min) sont équivalentes entre elles.

De ce fait, pour plus de lisibilité et de simplicité dans la comparaison, nous avons compilés les diffractogrammes relatifs aux conditions à 0 et 20 min de TSAR en **Figure 68a**. La condition « Non recuit » est également présente sur ce graphe car des informations intéressantes et importantes peuvent en être déduites. Celles-ci seront développées dans un second temps. Pareillement, les spectres d'absorbance de ces trois conditions singulières ont été regroupés en **Figure 68b**.

Tout d'abord, il est important de relever que la position angulaire des pics de diffraction de la phase cristalline pérovskite demeure inchangée avec le TSAR (voir **Figures 67a et 68a**). Ce résultat se soutient avec l'absence de variations de l' E_g (extrait des spectres d'absorbance) avec ce paramètre de procédé, d'après la **Figure 69c**. Ce résultat avance donc que la chimie de la phase cristalline pérovskite est conservée avec le TSAR, indiquant que les variations de V_{oc} , notamment, ne résident pas dans ce critère. En parallèle, les flèches rouges en **Figures 68a et 68b** illustrent respectivement une perte de phase FACsPbIBr d'un point de vue cristallin et d'un point de vue absorption.

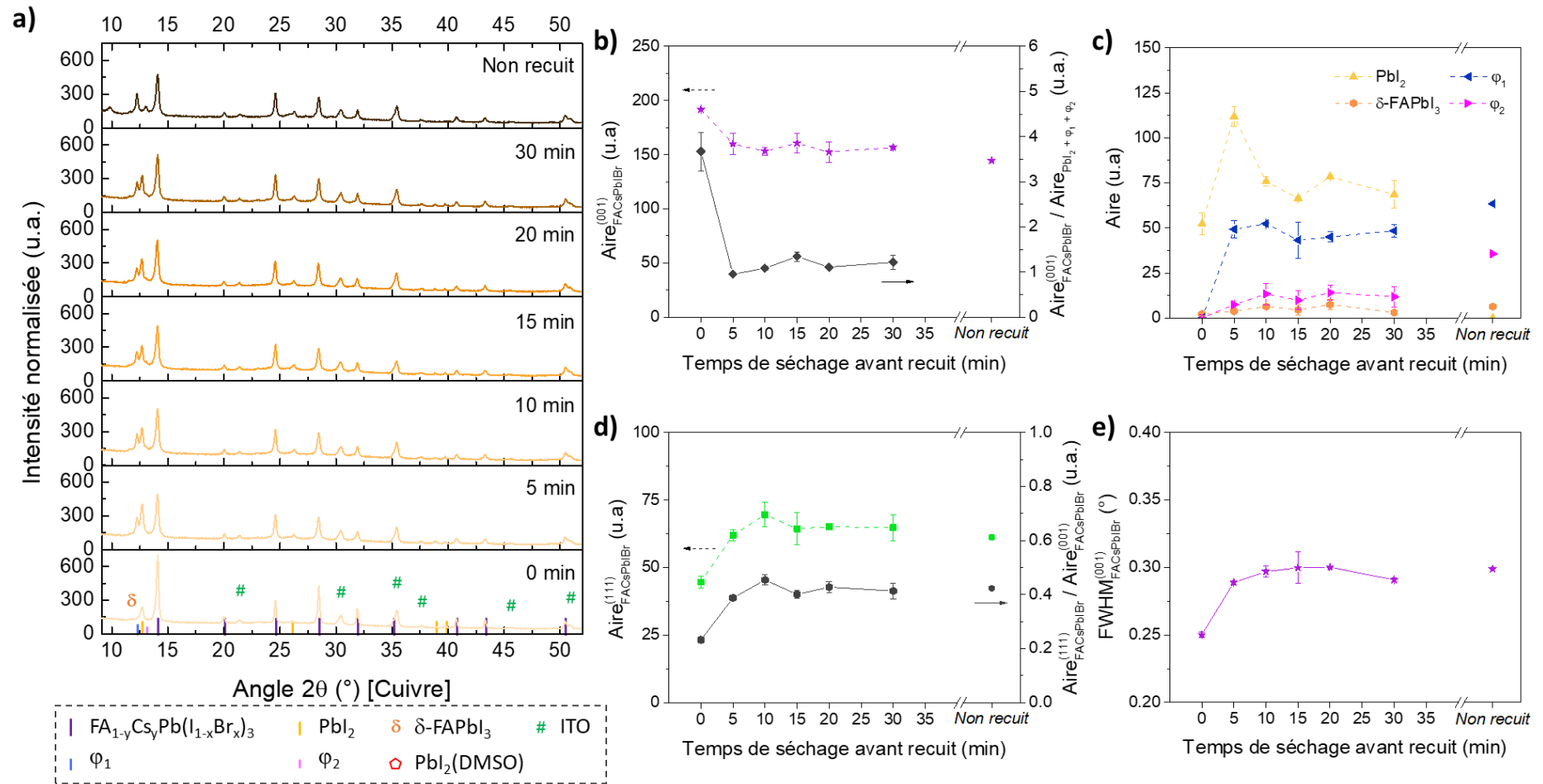


Figure 67 : (a) Compilation des diffractogrammes des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en variant le TSAR avec : (b) les aires des pics de diffraction principaux relatifs à la phase pérovskite FACsPbI₃ superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (001) et du PbI₂ ; (c) les aires des pics de diffraction principaux relatifs aux phases PbI₂, δ -FAPbI₃, Φ_1 et Φ_2 ; (d) les aires des pics de diffraction relatifs à l'orientation cristalline de la pérovskite selon (001) superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (111) et selon (001) ; et (e) les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction principaux de la phase pérovskite (selon (001)).

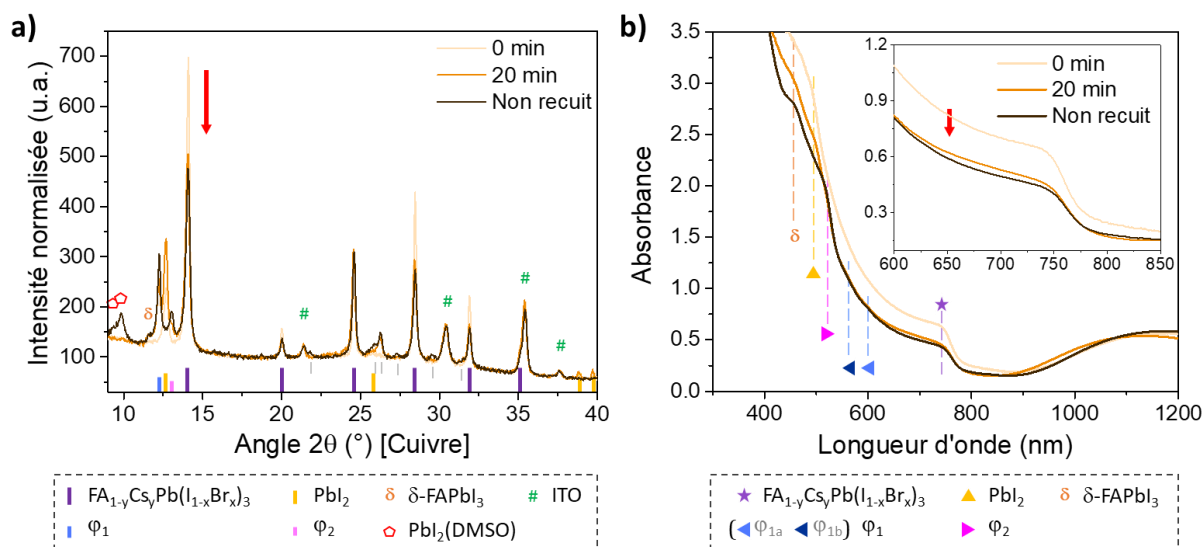


Figure 68 : Superposition des (a) diffractogrammes et (b) spectres d'absorbance des couches pérovskites réalisées avec un TSAR de 0, 20 min et « Non recuit » pour une meilleure comparaison des variations des pics de diffraction ainsi que des transitions optiques (agrandissement de seuil d'absorption de la pérovskite insérée en (b)).

Pour information, cette diminution n'est pas liée à des variations d'épaisseur puisqu'elle est quasiment la même quel que soit le TSAR : 430 nm à 0 min vs 410 nm pour les autres (incertitude de l'ordre de la dizaine de nanomètre), soit un ordre de grandeur équivalent (la différence observée étant d'ailleurs certainement liée à la différence de morphologie et de densité observée par MEB). De plus, les **Figures 67b** et **67c** indiquent que la quantité de phase cristalline pérovskite diminue au profit des autres (PbI_2 , $\delta\text{-FAPbI}_3$, φ_1 et φ_2), et les **Figures 67d** et **67e** montrent respectivement que la phase FACsPbIBr est davantage désorientée et que la largeur à mi-hauteur de son pic de diffraction principal (selon (001)) s'élargit (de $0,25^\circ$ à $0,30^\circ$), attestant d'une qualité cristalline moindre pour la pérovskite avec le TSAR. Par conséquent, les analyses de DRX indiquent que le TSAR défavorise la qualité cristalline de la couche pérovskite puisque la phase pérovskite FACsPbIBr apparaît moins bien cristallisée à la fois en quantité et en qualité. Puisqu'il s'agit de la phase photo-active, ces observations et interprétations suggèrent donc plutôt des performances PV moindres avec une altération des paramètres des cellules. La J_{sc} est effectivement plus faible en présence du TSAR, comme le montre la **Figure 65c**, en accord avec la chute d'absorbance en **Figure 68b**. Mais ce n'est en revanche pas le cas avec le FF et la V_{oc} qui à l'inverse sont améliorés avec le TSAR, ce qui apparaît donc contradictoire. Cela dit, des effets antagonistes ont certainement lieu entre cette altération de la phase FACsPbIBr et l'amélioration de la morphologie de surface de la couche pérovskite qui pourrait compenser.

Toutefois, comme introduit plus tôt, deux nouvelles phases cristallines, φ_1 et φ_2 , sont détectées en présence du TSAR, leurs pics de diffraction principaux sortant respectivement vers $12,2\text{-}12,3^\circ$ et $13,1^\circ$ (voir **Figures 67a**). Il est également possible

d'observer de plus petits pics pour des angles plus grands (celles-ci sont répertoriées par des traits fins couleur gris clair en **Figure 68a** car ne peuvent être assignées de manière certaine à une de ces deux nouvelles phases en particulier). Ces phases viennent donc complexifier les mécanismes sous-jacents sur lesquels les tendances observées en mesures J-V reposent, puisqu'elles peuvent agir sur les propriétés intrinsèques des couches pérovskites.

D'après la littérature, les phases φ_1 et φ_2 semblent se rapprocher des phases cristallines notées, respectivement, $6H$ et $4H$ dans l'étude de Paul Gratia *et al.*, qui porte sur les phases intermédiaires possiblement rencontrées dans le cas particulier de la formation des pérovskites mixtes [164]. En effet, différents polytypes des matériaux pérovskites semblent exister avec des variantes dans la structure cristalline. Ceux-ci correspondent à des intermédiaires cristallins entre la phase δ -FAPbI₃ (notée $2H$ dans leur étude) et celle de la pérovskite (notée $3R$ et $3C$ dans leur étude). Le pic détecté vers $13,1^\circ$ peut en revanche également correspondre à la phase de PbX₂ (X = I et Br) situé entre $13,1$ - $13,2^\circ$ en 2θ (avec du PbI_{1,5}Br_{0,5} d'après l'étude de Deying Luo *et al.* [83]), laissant douter quant à l'identification claire de ces nouvelles phases cristallines.

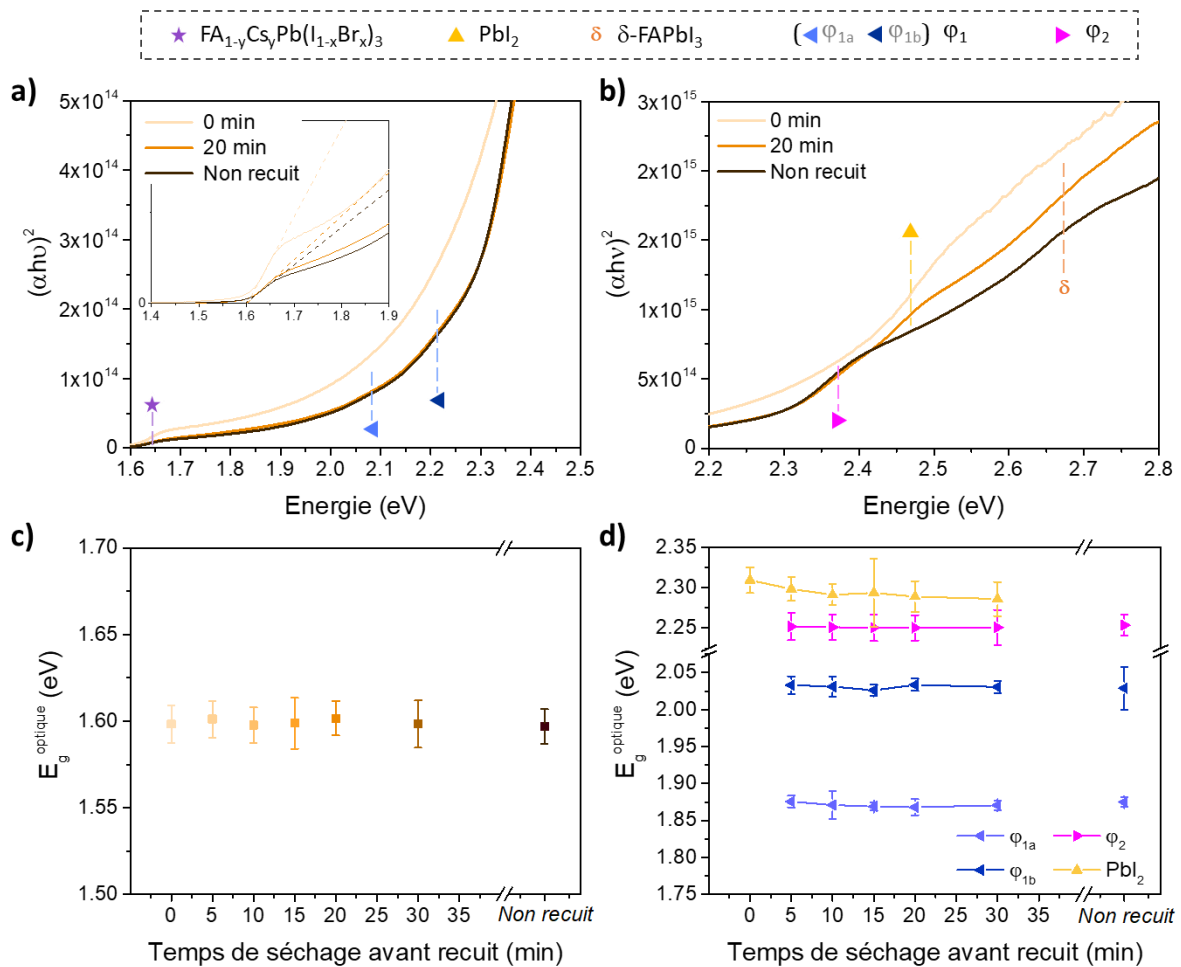


Figure 69 : Diagrammes de Tauc des spectres d'absorbances en **Figure 68b** dans la gamme spectrale correspondant aux : (a) grandes longueurs d'onde (de 750 à 525 nm environ) afin de mettre davantage en évidence les transitions énergétiques des phases FACsPbIBr et φ_1 (agrandissement de la

transition relative à la phase pérovskite en insertion) ; et (b) faibles longueurs d'onde (de 550 à 450 nm environ) afin de mettre davantage en évidence les transitions énergétiques des phases φ_2 , PbI_2 et $\delta\text{-FAPbI}_3$. Energies de bande interdite optique des différentes transitions qui peuvent être observées sur les diagrammes de Tauc en fonction du TSAR avec en (c) celle relative la phase pérovskite et en (d) celles relatives aux autres phases identifiées (excepté la phase $\delta\text{-FAPbI}_3$ pour des raisons de sensibilité de l'appareil à de telles absorbances).

Cependant, les spectres d'absorbance en **Figure 68b** sont caractérisés par des transitions optiques typiques des phases intermédiaires reportées par Paul Gratia *et al.* (voir les symboles en bleu et rose, correspondant à une détection située vers 525 nm dans le cas de φ_2 , et deux détections situées vers 560 et 585 nm dans le cas de φ_1 ; la $\delta\text{-FAPbI}_3$ étant vers 460 nm [164]). Ces transitions optiques sont d'ailleurs mieux visibles à l'aide des diagrammes de Tauc présentés en **Figures 69a** et **69b**, dont les transitions énergétiques respectives (en plus de celle du PbI_2) ont été extraites et rassemblées en **Figure 69d**. Ces valeurs restent constantes avec le TSAR et seul le PbI_2 semble varier en diminuant légèrement (de 2,31 eV à 2,29 eV).

Néanmoins, les propriétés optoélectroniques des phases φ_1 et φ_2 n'ont pas été rapportées et sont donc actuellement indéterminées. Il se peut donc que ces nouvelles phases cristallines aient une contribution dans le gain en efficacité observé en mesures J-V *via* l'amélioration des propriétés de la couche active dans sa globalité. Il peut en effet être envisagé qu'à défaut d'avoir un rôle neutre, elles puissent participer au transport et/ou collecte des charges, voire aient une propriété de passivation, ce qui pourrait d'ailleurs supporter les améliorations avec l'ajout du TSAR du FF dans le premier cas et de la V_{oc} dans le second cas.

Les spectres obtenus en PL (voir **Figure 70**) témoignent également d'un autre phénomène qui se superpose aux précédents changements observés dans les propriétés de la couche pérovskite avec le TSAR (*i.e.* meilleure morphologie, qualité et quantité cristalline de la pérovskite moindre, et présence de φ_1 et de φ_2). En effet, ces spectres indiquent clairement un décalage vers le bleu avec l'ajout du TSAR. Ce décalage s'intensifie avec l'augmentation du TSAR et se stabilise au-delà de 20 min, ce qui est d'ailleurs en accord avec les résultats issus des acquisitions J-V correspondantes (voir **Figure 65**). Etant donné que l'énergie de bande interdite de la pérovskite reste inchangée en fonction de ce paramètre de procédé (voir **Figure 69c**), l'origine de ce décalage en PL n'est pas liée à une variation dans la chimie de la phase pérovskite $\text{FACsPbI}_3\text{Br}$, mais plus vraisemblablement à des changements dans les propriétés des pièges électroniques présents au sein de la pérovskite. Ce décalage en PL peut en effet refléter une distribution différente des états énergétiques de ces défauts au sein de la bande interdite de la pérovskite. Une densité de défauts et/ou une cinétique de recombinaison de ces pièges électroniques moindre est également susceptible d'engendrer un tel résultat puisque la recombinaison radiative bande-à-bande (vers l' E_g) serait alors privilégiée.

Ces différentes modifications peuvent d'ailleurs avoir pour origine à la fois la plus grande homogénéité de surface observée au MEB (disparition de ces trous nanoscopiques) et la présence de ces deux nouvelles phases cristallines. Ces dernières pourraient effectivement avoir un potentiel effet de passivation, ce qui irait aussi dans le sens d'une diminution de la densité de défauts. Ces deux critères (morphologique et chimique) permettraient alors d'apporter une explication quant aux augmentations de V_{oc} (notamment) et de FF observées avec l'ajout du TSAR. Néanmoins, il est actuellement difficile de savoir si une de ces deux origines est prépondérante quant aux variations des performances PV (et des caractéristiques de ces pièges électroniques).

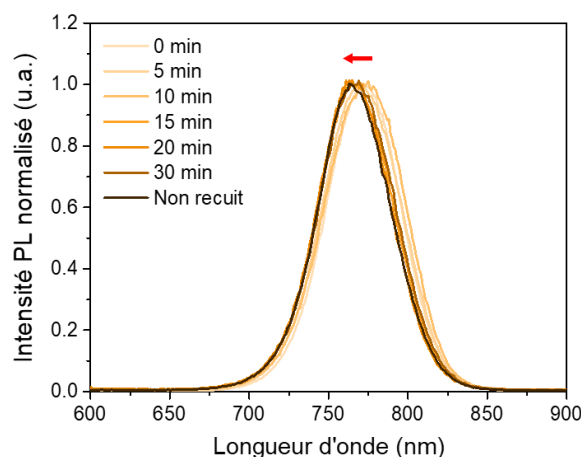


Figure 70 : (a) Spectres PL normalisés des couches pérovskites élaborées en variant le TSAR (excitation côté couche à la longueur d'onde de 467 nm).

Enfin, la condition « Non recuit » permet de compléter les analyses effectuées précédemment dans cette section. Il est en effet possible de voir qu'aucune phase [cristalline] de PbI_2 n'est détectée en DRX (voir **Figure 68a**), ainsi qu'en absorbance (voir **Figure 69b**), ce qui est en accord avec les observations faites avec les clichés MEB (voir **Figure 64a**). A l'inverse, la rémanence de complexes d'iodure de plomb correspondant au $PbI_2(DMSO)$ [96] est détectée pour cette même et seule condition ; les deux pics de diffraction associés à cette phase cristalline étant détectés aux faibles angles vers $\sim 9,3^\circ$ et $\sim 9,9^\circ$ en 2θ (voir **Figures 68a**). Ainsi, le recuit thermique permet d'éliminer cette phase intermédiaire, même si en présence d'un temps de séchage à température ambiante, le recuit contribue essentiellement à convertir ce complexe en PbI_2 , la phase FACsPbIBr étant relativement peu affectée (voir **Figures 67b** et **67c**).

De plus, puisque ce recuit permet d'obtenir des PCE plus élevées qu'en son absence (quel que soit le TSAR ; voir **Figure 65a**), il est très probable que la présence de ce complexe vienne défavoriser les performances PV des cellules pérovskites, notamment en ce qui concerne le transport et la collecte des porteurs de charge. En effet, un FF moindre et une résistivité des cellules solaires plus élevée sont obtenus en l'absence du recuit thermique (voir **Figures 67d** et **Tableau 9**), ce qui atteste d'un transport des

charges plus difficiles au sein du système PV. Mais aussi, la J_{sc} plus faible dans le cas de la condition « Non recuit » (voir **Figure 65c**) indique un rendement de conversion des photons en électrons collectés (*i.e.* EQE) inférieur. Le fait que l'absorbance soit du même ordre de grandeur qu'il y ait un recuit ou non (en présence de l'étape de séchage ; voir **Figure 68b**) suggère que c'est l'IQE précisément qui est plus faible. Le recuit thermique permet donc bel et bien d'assurer un meilleur transfert et une meilleure collecte des porteurs de charges entre la couche pérovskite et les couches interfaciales.

Par ailleurs, les phases cristallines φ_1 et φ_2 sont également présentes sans recuit (voir **Figure 68a**), ce qui montre qu'elles se forment spontanément sans apport d'énergie thermique. En revanche, en l'absence de TSAR (*i.e.* 0 min), elles ne peuvent se former, les précurseurs étant apparemment convertis de préférence en phase pérovskite (voir **Figure 67b**). Les images MEB ont en outre mis en évidence une meilleure morphologie de surface de la couche pérovskite en l'absence de recuit. Or, les mesures de PL en **Figure 70** témoignent également d'un décalage vers le bleu du pic de PL dans cette même condition, tout en maintenant la même énergie de bande interdite optique (voir **Figure 69c**). Les mêmes analyses effectuées un peu plus haut et issues des résultats de PL sont donc également valables pour cette condition, notamment en ce qui concerne les caractéristiques des défauts de la pérovskite qui en résulte.

Par conséquent, l'étape de séchage à température ambiante permet d'améliorer les dispositifs pérovskites avec notamment des pièges électroniques moins délétères grâce à la meilleure morphologie de surface et/ou à la présence des phases φ_1 et φ_2 , conduisant ainsi à de meilleures V_{oc} . L'étape du recuit thermique permet quant à lui d'exploiter un plus grand potentiel de ces dispositifs en éliminant la phase complexe rémanente, promouvant alors le transport des porteurs de charge (gain en FF) ainsi que leur collecte (gain en J_{sc} , qui compense la réduction de l'absorbance avec le TSAR).

B.3.3.3. Compréhension de la synergie TEA / TSAR et perspectives

L'ensemble des résultats qui précèdent permet ainsi de mieux apprécier l'influence du TSAR sur les performances en cellules solaires ainsi que sur les propriétés de la couche active. Une esquisse vers une meilleure compréhension de ce phénomène a pu donc être atteinte. Cependant, il a été observé en **p. 146** que l'amplitude de l'amélioration liée au TSAR est dépendante du TEA, comme l'atteste les variations de PCE en fonction de ces deux paramètres (voir **Figure 65a**). Cet aspect de l'étude reste donc encore à éclaircir.

Pour cela, des caractérisations identiques à ce qui précède ont été réalisées en DRX, spectrophotométrie UV-visible et en PL sur des demi-cellules avec les mêmes conditions étudiées en **p. 144** (*i.e.* TEA à 5, 15 et 35 s et TSAR à 0 et 20 min pour rappel). Les diffractogrammes et les spectres d'absorbance qui en résultent conduisent à des observations identiques à celles obtenues en **p. 154** (les données sont rassemblées en

Annexe E afin d'éviter la redondance des résultats). Les différents changements dans les propriétés de la couche pérovskite avec le TSAR (*i.e.* une morphologie de surface plus uniforme (voir **Figure 64a**), une qualité et une quantité cristalline de la phase pérovskite mixte moindre, et des phases φ_1 et de φ_2 potentiellement bénéfiques) ont effectivement lieu quel que soit le TEA employé. Même si quelques variations sont notables en absorbance et en DRX d'un TEA à un autre, celles-ci ne se calquent néanmoins pas sur les variations observées en mesures J-V (voir **Annexe E**). Ces résultats ne permettent donc pas d'apporter une explication complète au regard de la synergie TEA / TSAR.

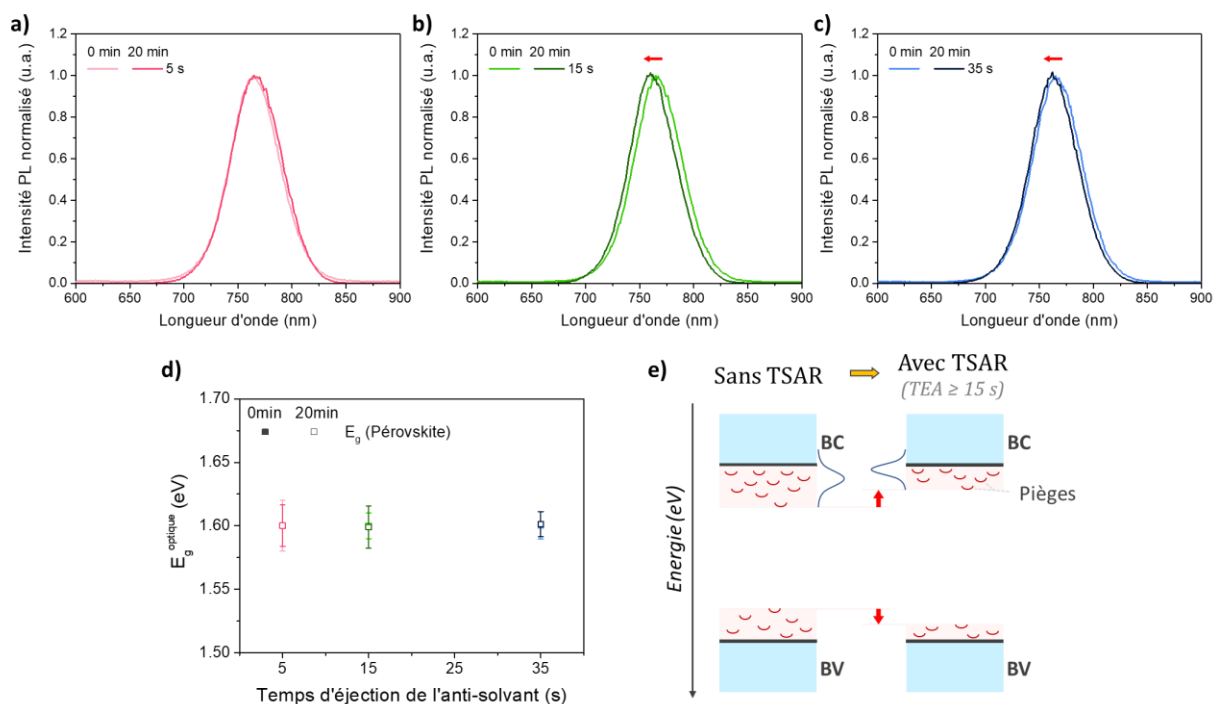


Figure 71 : Spectres de photoluminescence des couches pérovskites en demi-cellules élaborées à 0 et 20 min de TSAR pour un TEA de (a) 5 s, de (b) 15 s et de (c) 35 s (excitation côté couche à la longueur d'onde de 467 nm) ; (d) énergies de bande interdite optique de la pérovskite, extraites des spectres d'absorbance présentés en **Annexe E** en variant le TEA et le TSAR ; et (e) schéma hypothétique de l'amélioration des propriétés optoélectroniques de la pérovskite FACsPbIBr au niveau de ses pièges électroniques : profondeur moindre des états énergétiques des pièges situés au sein de la bande interdite et/ou densité de défauts moindre (les courbes de gauss représentant de manière imagée la distribution statistique des recombinaisons radiatives bande-à-bande et assistées par les pièges électroniques).

En revanche, les résultats issus des spectres de PL pour ces différentes conditions (voir **Figures 71a** à **71c**) sont particulièrement intéressants sur ce point. En effet, le TEA ne semble pas avoir d'influence sur la position du pic de PL (voir **Figure 59b**) alors qu'un décalage de celui-ci vers le bleu est observé avec l'ajout du TSAR et ce, dans le cas des TEA de 15 et 35 s (voir **Figures 71b** et **71c**) mais pas pour un TEA de 5 s (voir **Figure 71a**). Et puisque l'énergie de bande interdite optique, présentée en **Figure 71d**, est également inchangée avec le TEA et le TSAR, il est possible d'affirmer que ce

décalage vers le bleu ne réside pas dans un changement de composition chimique de la pérovskite FACsPbIBr mais plutôt dans l'amélioration des propriétés des défauts électroniques au sein de cette pérovskite. Les mêmes analyses et interprétations effectuées lors de l'étude focalisée sur le TSAR (voir **p. 149**) s'appliquent alors de nouveau ici. Un schéma en **Figure 71e** résume ce qui apparaît être le plus vraisemblable au sein de la couche pérovskite d'un point de vue optoélectronique. Les états énergétiques des pièges électroniques sont situés moins en profondeur au sein de la bande interdite et ce, couplé (ou non) à une densité de défauts moindre, résultant ainsi en un décalage spectral de la PL et valable uniquement pour des TEA ≥ 15 s. Les défauts seraient donc par nature moins délétères avec le TSAR, d'où les gains en performances constatées uniquement pour des TEA de 15 et de 35 s.

Par conséquent, les spectres PL semblent en particulier apporter une réponse tangible qui se corrèle directement aux tendances observées avec les cellules solaires pérovskites en suggérant des défauts électroniques moins délétères vis-à-vis de ces cellules. Comme commenté précédemment, l'origine de ce phénomène pourrait résider dans les changements morphologiques (disparition des trous nanoscopiques) et chimiques (apparition des phases φ_1 et φ_2) de la couche pérovskite. Mais le fait que les cellules PV issues d'un TEA à 5 s ne se voient pas améliorées en termes d'efficacité avec l'ajout du TSAR, alors que les couches pérovskites subissent les mêmes modifications (morphologiques, structurelles et chimiques), suggère que ces modifications possèdent certainement des niveaux d'influence qui fluctuent en fonction du TEA, ces influences étant peu ou pas [suffisamment] prononcées à 5 s. La raison pour ce cas singulier n'est donc pas tout à fait éclaircie. Néanmoins, il se peut que les caractéristiques cristallines et optiques de ces couches pérovskites, globalement médiocres (voir **Annexe E**), et leur taille de grains, en moyenne plus faible (voir **Figure 61b**), puissent atténuer les bénéfices apportés par le TSAR pour cette condition à « 5 s & 20 min ».

En outre, les niveaux d'énergie de la couche active sont également susceptibles d'être affectés par le TEA et le TSAR. C'est justement ce que semble indiquer les résultats des mesures de sonde de Kelvin, présentés en **Figure 72**. En effet, le TSAR semble de manière systématique diminuer le travail de sortie (niveau de Fermi) de la couche pérovskite d'environ $\approx 0,1$ eV pour les trois TEA considérés (un décalage propre à un TEA de 5 s peut également être noté). Ces résultats suggèrent donc un effet éventuel sur les propriétés énergétiques de la couche active. Il est donc envisageable que les positions énergétiques de la BV et BC soient également modifiées (tout en conservant l' E_g d'après la **Figure 71d**).

Ainsi, en termes de perspectives, des caractérisations plus précises et rigoureuses avec l'UPS (spectroscopie de photoémission sous UV) et l'IPS (spectroscopie de photoémission inversée) permettraient de soulever le voile à ce sujet [209], [362]. Par ailleurs, afin d'étayer les interprétations faites sur nos résultats (DRX, absorbance,

MEB et PL) et les hypothèses schématisées en **Figure 71e**, des caractérisations complémentaires plus spécifiques permettraient de compléter davantage cette étude.

- Des outils permettant d'évaluer la profondeur énergétique des défauts, telles que le TSC (courant thermiquement stimulé) [289], et la micro-PL spectroscopique à basse température [420], et leur densité, telles que les dispositifs « trous-seuls » [183] et la TAS (spectroscopie thermique d'admittance) [421] aideraient à conforter ce qui est avancé, notamment au sujet de la modification des propriétés de ces pièges électroniques.
- La TRPL (photoluminescence résolue en temps) ainsi que la PL hyperspectrale pourraient également donner un élément de réponse sur une éventuelle passivation avec, respectivement, la durée de vie des porteurs de charge et la séparation des quasi-niveaux de Fermi [212].
- De plus, des analyses de PL spatiale complèteraient notre compréhension notamment au niveau de la distribution spatiale des pièges électroniques en surface des couches pérovskites. La DRX sous incidence rasante permettrait de savoir si les différentes phases cristallines (PbI_2 , φ_1 et φ_2 , voire $\text{PbI}_2(\text{DMSO})$) sont réparties de manière homogène au sein de la couche pérovskite (le long de l'épaisseur) ou présentes de manière localisée, à une de ses interfaces par exemple [378]. Cela apporterait en effet quelques indications sur de potentiels effets de passivation et/ou de sélectivité des charges [379].

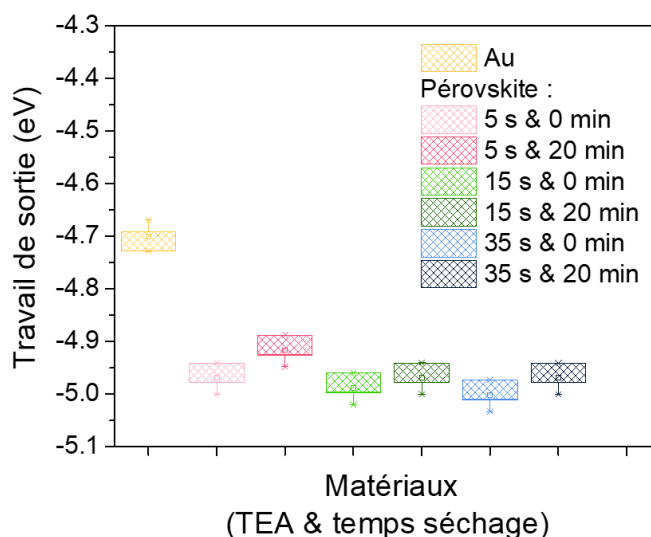


Figure 72 : Travaux de sortie des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en fonction du TEA (5, 15 et 35 s) et du TSAR (0 et 20 min) et mesurés à l'air dans le noir via une sonde de Kelvin et ce, par rapport à une référence d'or (dont le travail de sortie a été arbitrairement choisi à -4,7 eV parmi l'intervalle de -4,4 et -4,7 eV pour l'or à l'air [362]).

B.4. Conclusion intermédiaire

Cette étude portant sur la pérovskite mixte FACsPbIBr a mis en évidence que la nature de l'HTL influence drastiquement les propriétés de la couche pérovskite. Son caractère hydrophobe conduit en particulier à une modification de la morphologie de surface et de la conformité de la couche pérovskite. Cette problématique de conformité (trous microscopiques) peut être corrigée en jouant sur le TEA (en l'allongeant, notamment) mais aussi sur la nature même de l'anti-solvant (du CB à l'AE). De plus, il a été montré qu'un optimum cristallin (et optique) est davantage décalé vers des TEA longs si l'HTL est hydrophobe (PTAA et TFB vs PEDOT:PSS). A l'inverse, l'optimum est sensiblement décalé vers des TEA plus courts lorsque la concentration en pérovskite augmente. Cela dit, d'après les acquisitions J-V des dispositifs pérovskites (obtenus avec TFB), il semble préférable d'employer des TEA relativement courts pour maximiser l'efficacité de ces cellules PV.

En outre, il a aussi été montré avec l'étude portant sur le TSAR que l'ajout d'une étape de séchage à température ambiante peut s'avérer bénéfique au regard de l'efficacité des cellules pérovskites. Une meilleure morphologie de surface à l'échelle nanoscopique pour la couche pérovskite ainsi que l'apparition des nouvelles phases cristallines φ_1 et φ_2 au sein de cette dernière sont suspectées d'engendrer des défauts électroniques moins délétères vis-à-vis du système PV, en réduisant notamment la profondeur énergétique de ces défauts au sein de la bande interdite de la pérovskite et/ou en réduisant leur densité.

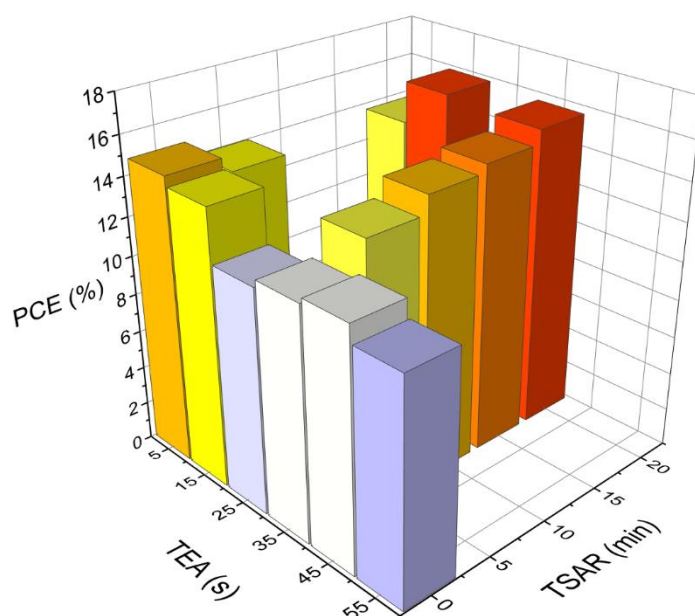


Figure 73 : Résumé du PCE moyen des dispositifs pérovskites élaborés en fonction du TEA et du TSAR.

Enfin, le couplage du TEA et du TSAR (voir **Figure 73**) a révélé une synergie étonnante puisque le gain lié au TSAR est dépendant du TEA : les échantillons avec un TEA de 15 et 35 s se sont vus plus efficaces avec le TSAR contrairement à ceux avec un

TEA de 5 s (tendance directement corrélée aux variations de la position des pics de PL). Ainsi, deux conditions permettent d'atteindre les meilleures performances durant cette étude avec près de 16 % en moyenne : « 15 s & 20 min » et « 35 s & 20 min » (pour « TEA & TSAR »). C'est cette dernière condition précisément qui a été retenue pour élaborer des cellules semi-transparentes (voir **p. 229**). Le choix s'est notamment porté en raison d'une V_{oc} supérieure par rapport à « 15 s & 20 min » (~1,12 V vs ~1,09 V), critère recherché en tandem monolithique car il s'agit d'additionner les tensions des deux sous-cellules.

C. Conclusions du chapitre

Pour conclure ce **Chapitre IV**, nous avons pu mettre en évidence que la cristallisation de la pérovskite au travers de différents paramètres de procédé est une étape clé quant à contrôler et ajuster ses propriétés (structurales, optiques, morphologies, électroniques et énergétiques). Ces résultats ont essentiellement été réalisés sur des dispositifs de type P-I-N, mais peuvent légitimement être extrapolés aux dispositifs de type N-I-P.

En particulier, la nature de la couche d'interface sous-jacente à la couche pérovskite et notamment son caractère hydrophobe/hydrophile influence fortement la qualité de cette couche et ce, qu'importe le matériau pérovskite (ici, MAPbI₃ et FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃). Cela affecte donc les paramètres de procédé à adopter pour élaborer la couche pérovskite. La nature hydrophobe de l'HTL rend en effet particulièrement sensible le procédé de dépôt par voie solvant à une étape afin de mettre en œuvre une couche pérovskite de qualité. Mais c'est aussi le cas pour la solution de précurseurs en pérovskite en elle-même (influence de la concentration, par exemple) [190]. Dans l'idéal, un ajustement systématique des conditions de dépôts est fortement conseillé dès qu'un de ces paramètres (couche d'interface, solution pérovskite) change afin de maximiser les performances PV.

Pour cela, il est important de redéfinir le TEA et par extension l'instant de « quenching » de la couche pérovskite (par un anti-solvant, un flux d'azote etc.) s'il existe. C'est également le cas pour les paramètres relatifs à l'étape de recuit. Le temps du recuit (comme étudié avec la MAPbI₃) et sa température sont effectivement importants à contrôler. L'introduction d'une étape de séchage à température ambiante (comme ici avec le TSAR) peut, dans certains cas [416], s'avérer bénéfique en dispositifs. Procéder à un recuit plus progressif pourrait potentiellement s'avérer plus approprié pour une meilleure cristallisation de la couche pérovskite [366]. La DRX offre la possibilité d'anticiper cette condition optimale mais reste limitée et requiert donc également l'intervention d'autres outils de caractérisation plus spécifiques et pouvant sonder d'autres propriétés (*e.g.* UPS, TAS, micro-PL spectroscopique à basse température etc.). Ceci afin d'une part, de mieux cerner les caractéristiques de la couche pérovskite formée et d'autre part, de mieux définir cet optimum où un plus fort potentiel serait attendu en cellule solaire.

CHAPITRE IV.

Vers une configuration semi-transparente

Dans ce dernier chapitre, nous allons nous intéresser au développement de cellules solaires semi-transparentes (ST). En raison du fort potentiel des matériaux pérovskites pour réaliser des tandems [140], [141], ces travaux de thèse ont pour objectif à plus long terme cette application : tandem [monolithique] avec notamment des cellules silicium hétérojonction (SHJ) pour leurs hautes V_{oc} [422] (il peut par ailleurs y avoir aussi un intérêt dans la confection de cellules pérovskites bifaciales [423]). Il s'agit d'un sujet d'engouement prononcé dans la littérature [140], [205] et dont le dernier record d'efficacité en date (détenu par Helmholtz-Zentrum Berlin) s'élève à 29,1 % avec un tandem monolithique pérovskite sur silicium [14]. Des travaux sur l'élaboration de dispositifs pérovskites ST ont donc intensément été menés et ce, sur les deux types de structures (N-I-P et P-I-N) [107], [248] avec diverses approches au regard de l'électrode transparente conductrice (ETC). Les oxydes transparents conducteurs (OTC) sont les plus courants, avec essentiellement l'ITO [71], [107], [337], l'IZO [78], [110] et l'AZO [255], [338]. Mais d'autres systèmes peuvent être rencontrés et font usage de nanofils (d'argent, de cuivre etc.) [249], [339], voire de réseaux métalliques maillés qui s'apparentent à des composites avec une matrice polymère (PEDOT:PSS, résine UV etc.) [340], [341], ou ce sont plus simplement des composites multicouches (oxydes métalliques et/ou couches minces métalliques) [288], [342]. Les matériaux à base de carbone, sous forme de graphène notamment, trouvent également leur place [343], [344]. Ainsi, un large panel de cellules pérovskites ST a été développé et dont les rendements varient entre ~5 et ~18,5 % [71], [249], [337], [338], [345], [346]. Dans le cas de matériaux pérovskites avec une énergie de bande interdite d'environ 1,6 eV, une efficacité supérieure à 15 % en cellule ST [simple jonction] devrait théoriquement permettre des rendements en tandem avec silicium de plus de 25 % [347]. En pratique, il est toutefois possible d'atteindre de telles valeurs même pour des cellules ST ayant environ 11 % en PCE [110].

Nous avons choisi de n'utiliser que l'ITO comme OTC pour élaborer nos dispositifs pérovskites ST et principalement dans la structure de type P-I-N. L'ITO en question est déposé par pulvérisation cathodique à basse température (25-35 °C) afin d'éviter de dégrader la pérovskite. Nous proposons de reprendre les dispositifs pérovskites opaques présentés au chapitre précédent et de les faire évoluer vers une configuration ST. Cette nouvelle configuration consiste en particulier à substituer l'électrode métallique opaque en face arrière par une ETC en ITO. Ceci afin que les charges électroniques puissent y être transportées et collectées tout en assurant une transparence suffisante pour qu'un maximum de photons puisse atteindre la couche active.

Notre approche a consisté tout d'abord à modifier l'interface de type N afin d'augmenter sa transparence, son efficacité dans le système PV, et sa tolérance à l'intégration d'ITO. Puis, la compatibilité de cette électrode d'ITO au sein du dispositif pérovskite sera ensuite évaluée. Et enfin, nous nous intéresserons alors aux performances des dispositifs PV semi-transparentes avec un accent sur la dépendance des caractéristiques PV de ces cellules en fonction du sens de l'illumination : côté verre par rapport au côté ITO pulvérisé. Cette démarche a été mise en place lors de l'étude préliminaire avec la pérovskite MAPbI₃{Cl} puis a été appliquée et approfondie avec la pérovskite mixte FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)₃.

L'optimisation de l'interface de type N (en structure de type P-I-N) a été réalisée en parallèle, voire avant les caractérisations présentées dans le **Chapitre III**. Ainsi, des valeurs d'efficacités en cellules solaires sont susceptibles d'être différentes de celles du précédent chapitre en raison de conditions d'élaboration qui ne seront pas rigoureusement identiques (cas des sous parties **IV.A.1, p. 170-178**, et **IV.B.1, p. 195-210**,). Les conditions en question seront néanmoins décrites systématiquement en début de présentation des résultats pour plus de transparence et de clarté.

A. Pérovskite mono-cation : MAPbI₃{Cl}

Concernant le cas de l'étude préliminaire avec la MAPbI₃{Cl}, il s'agit ici d'établir en structure de type P-I-N une interface de type N qui permet de mettre en œuvre des dispositifs pérovskites fonctionnels qui seront ensuite retenus pour confectionner des cellules ST. Le début de cette première partie (**p. 170**) a donc pour but de décrire le déroulement des résultats qui ont amenés à employer le SnO₂ (nanoparticules) seul comme ETL (outre le second intérêt qui est aussi de permettre une comparaison directe entre la structure de type P-I-N et N-I-P ; voir **p. 84**). Après quoi, une intégration d'ITO pulvérisé à basse température sera effectuée sur les cellules qui en découlent (voir **p. 178**). Comme mentionné un peu plus haut, sa compatibilité et la dépendance en fonction du sens de l'illumination seront évaluées au travers des performances atteintes en dispositifs et ce, en faisant de nouveau une même comparaison directe entre les structures de type P-I-N et N-I-P (comme précédemment ; voir **p. 181**) dans le cas dorénavant d'une configuration ST.

A.1. Interface de type N

A.1.1. Dispositifs opaques avec PC₆₀BM

Tout d'abord, la réalisation des dispositifs avec la pérovskite MAPbI₃{Cl} dans la structure de type P-I-N a initialement débuté avec le choix des matériaux fullerènes comme ETL [189]. C'est notamment le PC₆₀BM qui été employé en premier lieu comme schématisé en **Figure 74a**. Cependant, très vite, un phénomène délétère est apparu dès que ce dernier a été déposé sur la pérovskite MAPbI₃{Cl}.

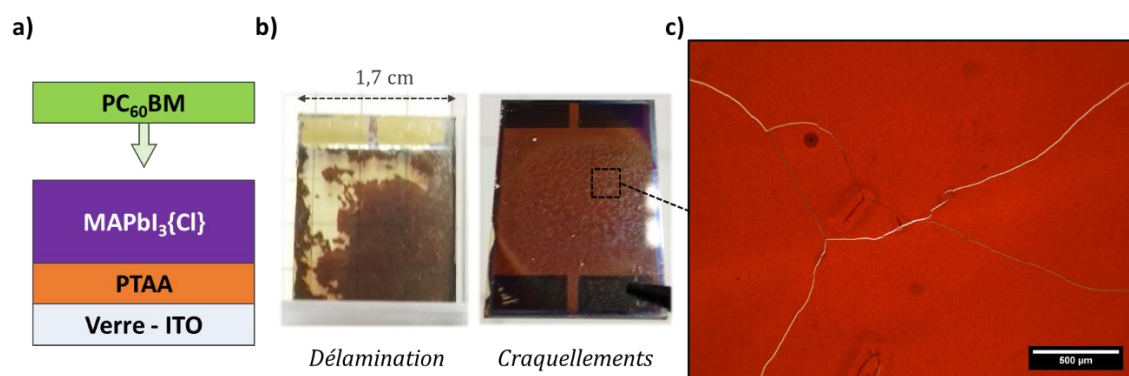


Figure 74 : (a) Empilement de type P-I-N schématisant l'ajout de la couche de PC₆₀BM, dont le dépôt conduit à (a) une délamination partielle ou éventuellement à (b) des craquellements de la couche pérovskite, respectivement, juste après ou 15-30 min après la fin du recuit thermique de cette dernière ; et (c) image au microscope optique de ces craquellements.

En effet, le dépôt du PC₆₀BM peu de temps après la fin du recuit thermique de la couche pérovskite (défini initialement à 25 min ici en raison de travaux antérieurs à cette thèse) conduit à une délamination de cette dernière lors de l'enduction centrifuge du PC₆₀BM, comme illustré sur la photo de gauche en **Figure 74b**. Il en a été ainsi déduit qu'un refroidissement de la couche pérovskite (15 à 30 min) était nécessaire pour réaliser de meilleurs dépôts. Mais malgré cela, il était possible de rencontrer des cas où certaines cellules présentaient des craquellements au sein de l'empilement, comme illustré en **Figure 74b** et **Figure 74c**.

Cette problématique rejoint ce qui a aussi pu être rencontré dans le cadre de la pérovskite mixte où une synergie défavorable a été mise en évidence en couplant le PTAA et le PC₆₀BM et dont les principaux résultats sont présentés en **Annexe B.4**.

Ainsi, l'origine principale de ce phénomène indésirable provient d'une combinaison de l'utilisation du solvant (CB) de la solution de PC₆₀BM et de la mauvaise interface mécanique entre le PTAA et la pérovskite. Un rapprochement avec la faible mouillabilité de la solution de précurseurs en pérovskite sur la couche de PTAA [44], [233] a alors été effectué. Cela a donc conduit à envisager de réaliser un traitement de surface de cet HTL afin d'améliorer l'accroche de la pérovskite sur la couche de PTAA. Un traitement à l'UV-O₃ [253] sur la couche de PTAA a alors été effectué dans cet objectif, où 0, 5 et 15 min ont été appliqués pour élaborer des dispositifs pérovskites dont l'empilement est présenté en **Figure 75a**. Les courbes J-V typiques qui en découlent sont tracées en **Figure 75b** et la synthèse des résultats issus des acquisitions J-V de ces derniers est illustrée en **Figure 76** et regroupée dans le **Tableau 10**.

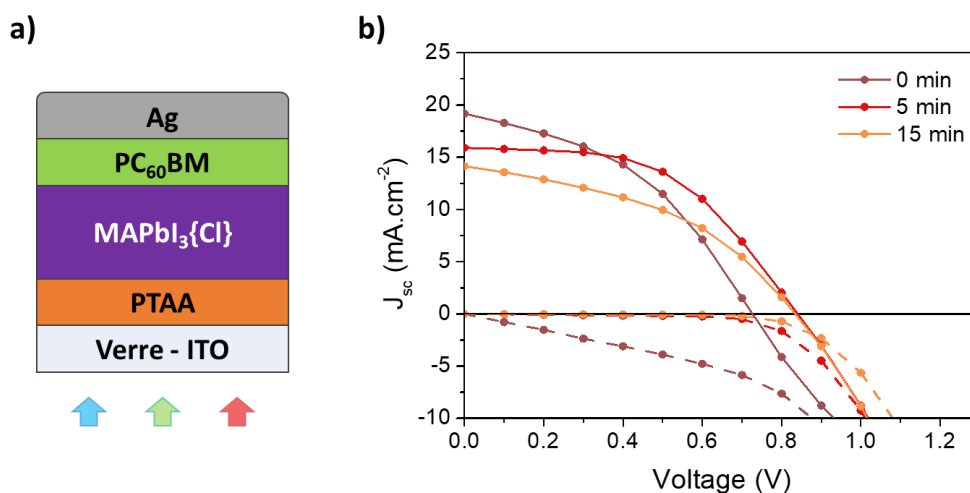


Figure 75 : Schéma de l'empilement des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) élaborées dans cette étude, et (b) courbes J-V obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant sous lumière (traits pleins) et dans le noir (traits en pointillés) pour des cellules solaires fabriquées en fonction de la durée d'UV-O₃ effectuée sur la couche de PTAA.

Ces acquisitions J-V montrent que les efficacités sont améliorées avec ce traitement d'UV-O₃, passant d'un PCE d'environ 3 % en moyenne à environ 6 % (voir

Figure 76a). Bien que la distribution de ces résultats soit relativement grande (voir **Tableau 10**), il est possible d'observer que la V_{oc} est plus élevée avec près de 0,8 V en moyenne avec UV- O_3 (voir **Figure 76b** et **Tableau 10**). Cela rejoint donc l'amélioration de l'homogénéité de la couche pérovskite notamment en supprimant les craquelures de la couche. D'ailleurs, c'est ce qui ressort des courbes J-V dans le noir (voir **Figure 74b**) puisqu'avec l'UV- O_3 , la présence de « shunts » est particulièrement réduite (caractérisée par l'allure J-V caractéristique d'une diode), visible en R_{sc} d'après les valeurs du **Tableau 10**. Ceci a pour effet d'accroître notablement le FF (voir **Figure 76d**), passant en moyenne de $37,3 \pm 7,5 \%$ à $57,1 \pm 5,6 \%$ et $54,5 \pm 12,4 \%$, pour, respectivement, 0, 5 et 15 min d'UV- O_3 (voir **Tableau 10**).

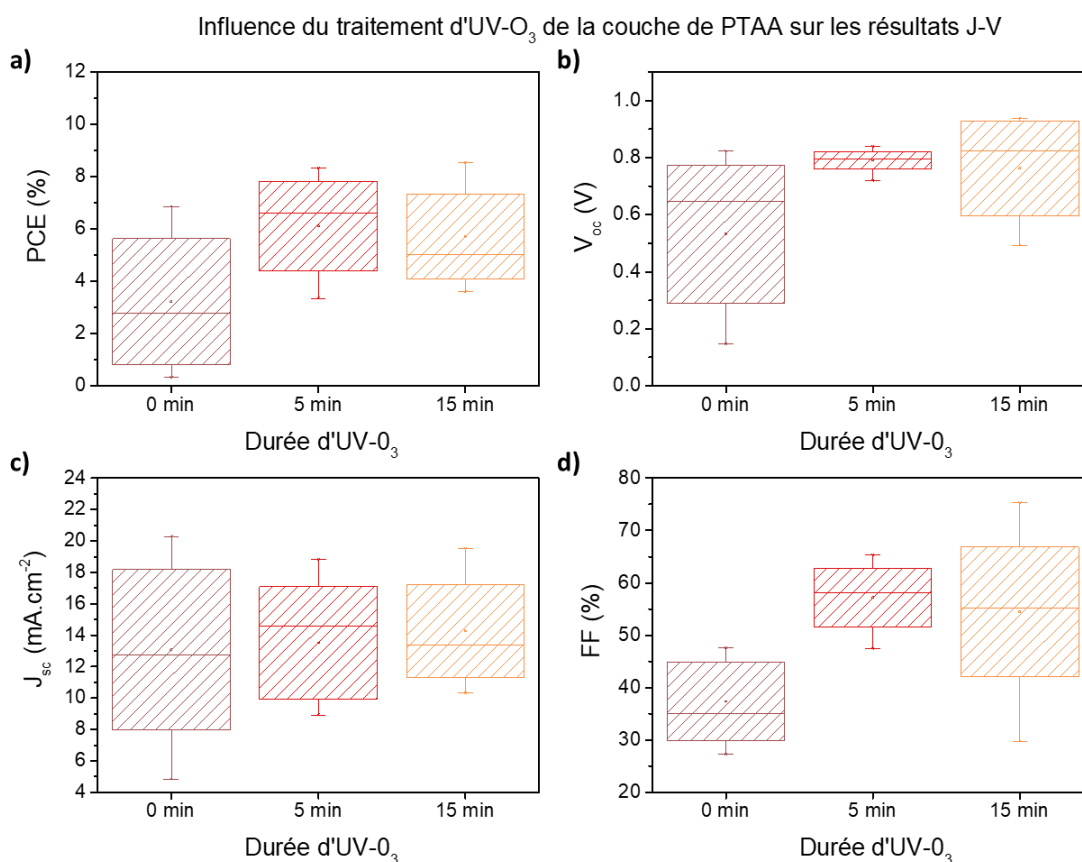


Figure 76 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés en fonction de la durée d'UV- O_3 sur la couche de PTAA et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 18 cellules au total pour la condition à 0 min et de 12 cellules au total pour les conditions à 5 et 15 min. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur deux campagnes de fabrication.

C'est également ce même paramètre PV (*i.e.* FF) qui conduit à des performances PV en moyenne un peu plus élevées dans le cas de la condition à 5 min par rapport à la condition à 15 min d'UV- O_3 (voir **Figure 76** et **Tableau 10**). Par conséquent, pour notre système PV d'étude employant le PC $_{60}$ BM comme ETL, la condition à 5 min

d'UV-O₃ est celle qui paraît la plus optimale parmi celles qui ont été investiguées. Et donc, le traitement de surface à l'UV-O₃ s'avère bénéfique pour ces types de cellules solaires, notamment en présence de délaminage et de craquellements.

Tableau 10 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 76**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Traitement UV-O ₃	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{oc} (Ω.cm ²)	R _{sc} (Ω.cm ²)
Aucun	0,532 ± 0,241 (0,822)	13,1 ± 5,1 (19,4)	37,3 ± 7,5 (43,1)	3,2 ± 2,4 (6,9)	14,48 ± 11,85 (44,95)	22,6 ± 8,6 (25,7)	82 ± 54 (180)
5 min	0,790 ± 0,029 (0,810)	13,5 ± 3,6 (18,4)	57,1 ± 5,6 (55,8)	6,1 ± 1,7 (8,3)	9,04 ± 3,05 (11,04)	17,8 ± 8,0 (10,8)	1644 ± 2053 (466)
15 min	0,762 ± 0,167 (0,898)	14,3 ± 3,0 (16,3)	54,5 ± 12,4 (58,3)	5,7 ± 1,6 (8,5)	17,31 ± 22,33 (7,47)	19,3 ± 16,3 (18,9)	256 ± 232 (320)

Cependant, l'application d'un tel traitement de surface à l'UV-O₃ est notamment connue pour briser les liaisons carbone-carbone des matériaux organiques dont le PTAA fait partie. Ce n'est donc pas une solution viable de poursuivre avec cette méthode, même si cela est apparemment nécessaire pour élaborer des dispositifs pérovskites utilisant le PTAA ainsi que le PC₆₀BM. De plus, les performances de ces cellules solaires demeurent relativement faibles, probablement en raison du contact direct entre l'électrode métallique d'argent et le PC₆₀BM, qui est à éviter d'après la littérature (contact Schottky) [325].

Pour ces différentes raisons, nous avons fait évoluer ces dispositifs vers un autre système PV en remplaçant le PC₆₀BM par des nanoparticules de SnO₂.

A.1.2. Dispositifs opaques avec SnO₂

Le choix de ce matériau s'est basé sur ses propriétés optiques très transparentes (voir **Figure 26d**), ses niveaux d'énergie relativement alignés par rapport à ceux de la MAPbI₃ (voir **Figure 26c**) ainsi que de ces facultés à engendrer des dispositifs pérovskites performants [98], [283]. En outre le SnO₂ peut être déposé à basse température [273], ce qui est particulièrement apprécié pour des applications tandems avec SHJ (ou pour des applications sur substrats flexibles). Il est également possible de le mettre en œuvre par voie solvant sous forme de nanoparticules. Cette méthode de dépôt a été adoptée car elle est plus directement industrialisable par rapport aux autres techniques de dépôts nécessitant par ailleurs des équipements coûteux et peu disponibles (*e.g.* ALD [292] ou CVD pulsée [293]).

C'est donc une solution commerciale de nanoparticules de SnO₂ dispersées dans un mélange de butan-1-ol et de butan-2-ol (1:1 en masse) qui a été utilisée pour effectuer ces travaux de thèse. La concentration est de 2,5 % en masse (soit environ 20,7 mg.mL⁻¹) d'après le fournisseur. Etant donné que le solvant en question est du type

alcool et que cette catégorie de solvant est connue pour dissoudre la pérovskite, notamment sa partie organique [100], une investigation préliminaire au regard de la compatibilité de ces solvants vis-à-vis de la pérovskite a été menée. Des essais *via* l'imprégnation de la couche pérovskite avec un coton-tige imbibé de butan-1-ol (et butan-2-ol) ont été réalisés sans pouvoir distinguer d'endommagements. Ceci est d'ailleurs illustré en comparant les résultats de PL avant et après enduction centrifuge d'un mélange de solvant dans les mêmes proportions mais sans SnO₂ (voir **Figure 31b**).

Afin de mieux révéler une potentielle dégradation de la pérovskite en présence de butanol, nous avons également immergé trois échantillons en demi-cellule (Verre / ITO / PTAA / MAPbI₃{Cl}) dont un dans un bain de butan-1-ol, un autre dans un bain de butan-2-ol et le dernier dans un bain de heptan-1-ol (voir **Figure 77**). Cette dernière condition a été rajoutée et étudiée dans l'éventualité où le butanol s'avérerait trop délétère. Les observations qui en découlent indiquent que ces trois solvants de type alcool sont effectivement néfastes vis-à-vis de la pérovskite puisqu'une couleur jaune apparaît au cours du temps, caractéristique de sa dégradation en PbI₂.

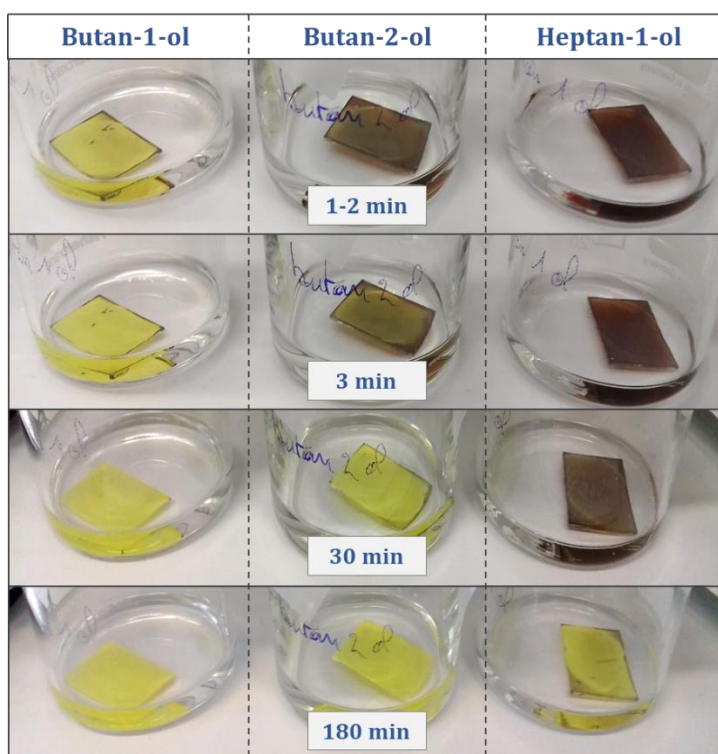


Figure 77 : Influence du butan-1-ol (à gauche), du butan-2-ol (au milieu) et du heptan-1-ol (à droite) sur la dégradation de la couche pérovskite élaborée en demi-cellule sur une couche de PTAA en fonction du temps d'exposition (immersion dans le solvant en question).

En revanche, la cinétique de dégradation est différente d'un solvant à l'autre. Elle est plus rapide avec, par ordre croissant, le butan-1-ol, le butan-2-ol et enfin l'heptan-1-ol (voir **Figure 77**). La longueur de la chaîne carbonée ainsi que la position de la fonction alcool au sein de cette chaîne contrôlent la cinétique de dégradation. Pour le butan-1-ol, la dégradation ne survient pas instantanément après l'immersion de l'échantillon, mais

après plusieurs secondes. La solution commerciale de SnO_2 peut donc être utilisée sans modification sous réserve que le temps d'exposition avec la pérovskite soit contrôlé et significativement plus petit. Le SnO_2 est donc déposé par enduction centrifuge dynamique, c'est-à-dire sur un substrat déjà en rotation. Ceci permet de minimiser la durée d'exposition. Un volume utile de 50 μl a alors été employé. La vitesse de rotation du substrat a été définie ici à 2000 rpm (elle sera modifiée plus tard, voir **p. 199**) en se basant sur la maigre littérature qui a également adopté ce type de procédé de dépôt pour élaborer des dispositifs de type P-I-N et dont les épaisseurs de SnO_2 varient entre 15 et 120 nm [98], [236]. Dans ces conditions, une épaisseur d'environ 50 nm a été mesurée par profilométrie.

Afin de vérifier si cette étape affectait la couche active, nous avons comparé les propriétés optiques et structurales de la pérovskite sur un même échantillon avant et après dépôt de SnO_2 . Les spectres d'absorbance en **Figure 78a** n'indiquent pas de variations des sauts d'absorptions, mais révèlent une réduction globale sur toute la gamme spectrale. C'est un phénomène optique lié à la redistribution du champ électrique suite à l'ajout de cette couche de SnO_2 . Les diffractogrammes présentés en **Figure 77b** ne révèlent d'ailleurs aucune altération des phases cristallines en présence : $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, $\text{MAPbCl}_3\{\text{I}\}$ et PbI_2 . Ceci soutient que le changement d'absorbance résulte davantage de phénomènes optiques ondulatoires que de variations de proportions de phases. Seuls des pseudo-pics de diffraction, presque indétectables sans la mise à l'échelle logarithmique et la comparaison directe de ces diffractogrammes, peuvent être observés vers $\sim 26,6^\circ$ (110) et $\sim 38,9^\circ$ (200) en 2θ , en accord avec la littérature ($\sim 26,7^\circ$ et $\sim 39^\circ$ pour le SnO_2 cristallin) [98]. Cela suggère donc que ces nanoparticules de SnO_2 sont particulièrement amorphes. Un caractère cristallin est généralement préféré et plus efficace dans le cas d'application PV, mais n'est néanmoins pas une nécessité [98].

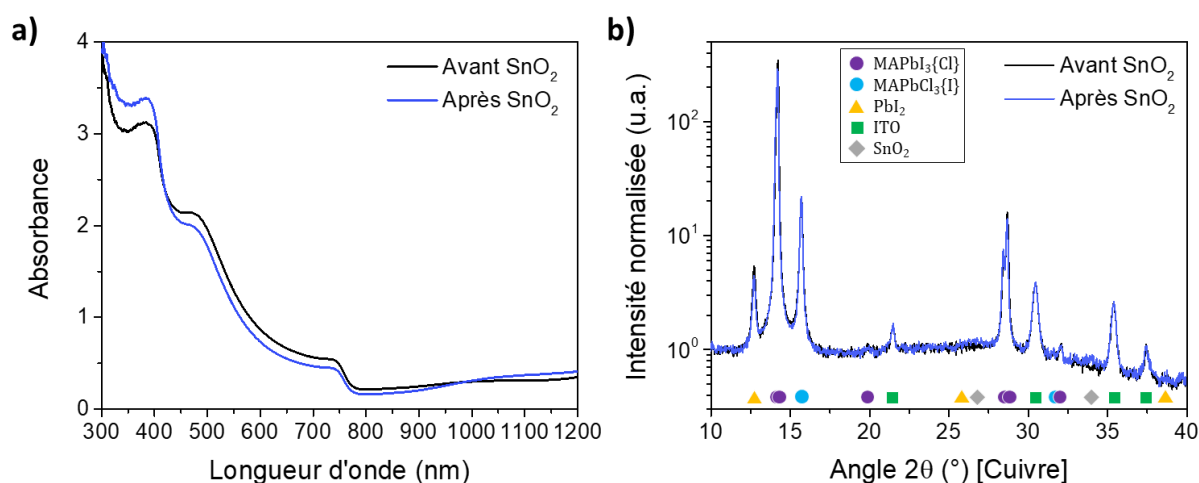


Figure 78 : (a) Spectres d'absorbance et (b) diffractogrammes d'une couche pérovskite déposée sur du PTAA entre avant (en noir) et après (en bleu) dépôt du SnO_2 .

Ainsi, des dispositifs pérovskites ont été élaborés avec cet autre ETL et ce,

directement sur la couche pérovskite (peu courant dans la littérature [98]), dont l'empilement est présenté en **Figure 79a**. Un traitement de surface de la couche de PTAA par UV-O₃ a également été effectué afin d'évaluer son influence : 0, 5 et 15 min. Les courbes J-V typiques qui en découlent sont tracées en **Figure 79b** et la synthèse des résultats issus des acquisitions J-V de ces derniers est illustrée en **Figure 80** et regroupée dans le **Tableau 11**. Le cas d'une durée de 5 min d'exposition à l'UV-O₃ avec du PC₆₀BM comme ETL correspondant à la meilleure condition obtenue précédemment a également été repris pour comparaison.

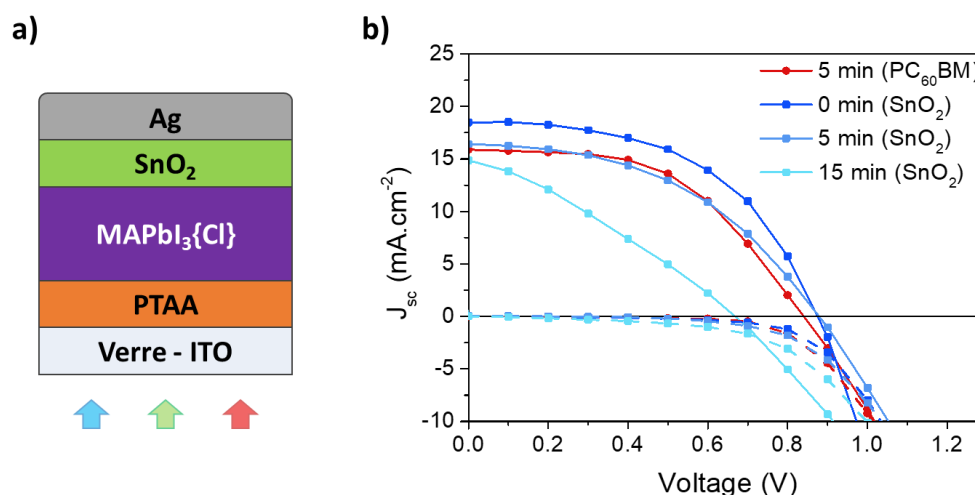


Figure 79 : Schéma de l'empilement des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) élaborées dans cette sous-section (la condition à 5 min d'UV-O₃ avec le PC₆₀BM a aussi été reprise pour comparaison), et (b) courbes J-V obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant sous lumière (traits pleins) et dans le noir (traits en pointillés) pour des cellules solaires fabriquées en fonction de la durée d'UV-O₃ effectuée sur la couche de PTAA.

Ces acquisitions J-V mettent en évidence que le traitement UV-O₃ sur le PTAA couplé à l'utilisation du SnO₂ comme ETL conduit à des efficacités en cellules solaires moindres que si aucun traitement de surface n'avait été effectué (voir **Figure 80a** et **Tableau 11**). En effet, une moyenne en PCE de $7,9 \pm 2,4$ % sans traitement chute à $4,6 \pm 2,0$ % puis à $2,4 \pm 1,7$ % avec, respectivement, 5 et 15 min d'UV-O₃. Et d'après les variations des autres paramètres J-V en **Figures 80b**, **80c** et **80d**, tous sont dégradés avec ce traitement de surface et s'accroissent pour une durée d'exposition plus longue (voir **Tableau 11**). L'UV-O₃ n'est donc pas la solution à employer pour réaliser ce type de système PV. Des temps plus courts seraient probablement plus judicieux [253], mais pour éviter de dégrader le PTAA et d'altérer ses propriétés, aucun traitement à l'UV-O₃ n'a donc été retenu lorsque le SnO₂ est utilisé comme ETL.

La meilleure condition (0 min avec SnO₂) surpasse en outre l'efficacité optimale déterminée avec le PC₆₀BM comme ETL (voir **Figure 80a**). Le FF est globalement du même ordre de grandeur, voire un peu plus faible au regard des écart-types pour le SnO₂ par rapport au PC₆₀BM (voir **Figure 80d** et **Tableau 11**). Ceci est probablement lié à la forte faculté des fullerènes à extraire les électrons de la

pérovskite [319]. Néanmoins, il s'agit essentiellement de la J_{sc} (voir **Figure 80c**) et de la V_{oc} (voir **Figure 80b**) qui sont améliorées en remplaçant le $PC_{60}BM$ par le SnO_2 .

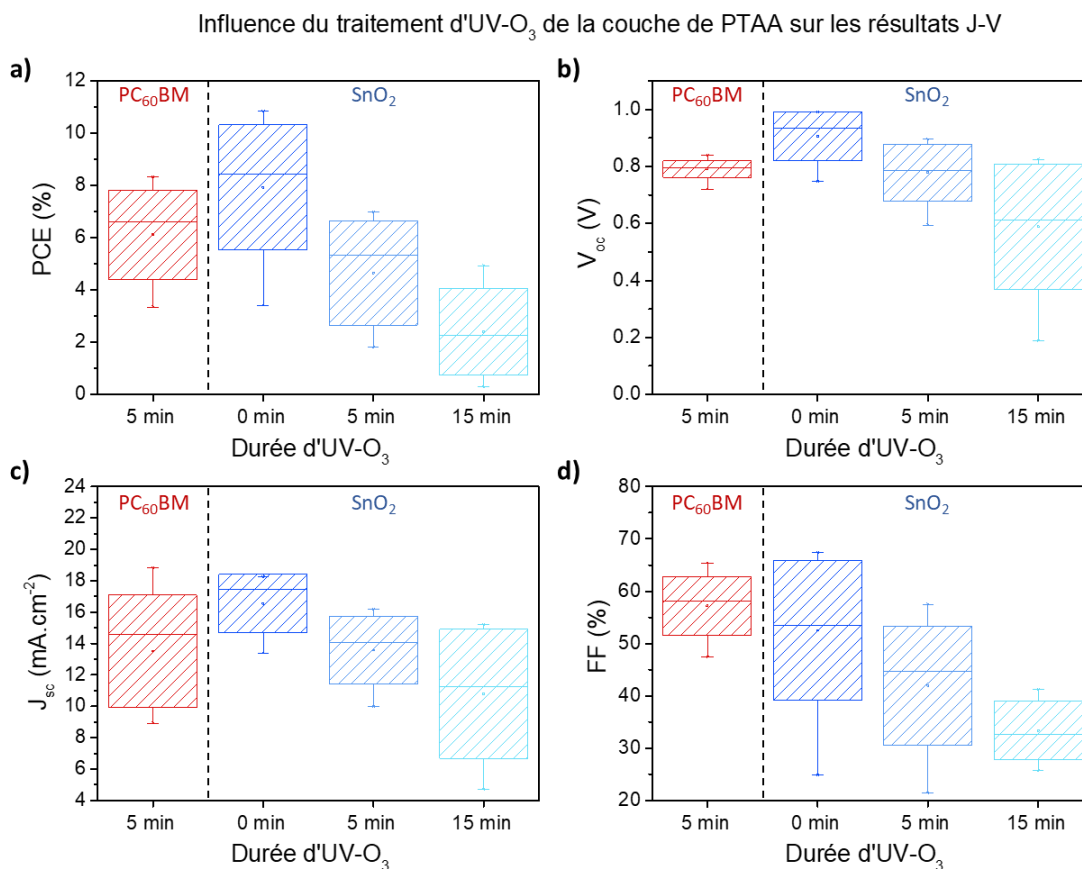


Figure 80 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés en fonction de la durée d'UV-O₃ sur la couche de PTAA (avec le SnO_2 comme ETL) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant (la condition à 5 min d'UV-O₃ avec le $PC_{60}BM$ a aussi été repris pour comparaison). Ces résultats s'appuient sur un nombre de 8 cellules au total pour chaque condition avec le SnO_2 comme ETL (12 cellules pour la condition avec le $PC_{60}BM$). L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur une campagne de fabrication (deux pour la condition avec le $PC_{60}BM$).

Tableau 11 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 80**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Traitement UV-O ₃	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
5 min (PC ₆₀ BM)	$0,790 \pm 0,029$ (0,810)	$13,5 \pm 3,6$ (18,4)	$57,1 \pm 5,6$ (55,8)	$6,1 \pm 1,7$ (8,3)	$9,04 \pm 3,05$ (11,04)	$17,8 \pm 8,0$ (10,8)	1644 ± 2053 (466)
Aucun (SnO ₂)	$0,906 \pm 0,086$ (0,929)	$16,5 \pm 1,9$ (17,5)	$52,5 \pm 13,3$ (66,8)	$7,9 \pm 2,4$ (10,8)	$22,65 \pm 34,17$ (5,65)	$20,0 \pm 17,0$ (10,0)	368 ± 188 (382)
5 min (SnO ₂)	$0,779 \pm 0,100$ (0,783)	$13,6 \pm 2,1$ (15,5)	$42,0 \pm 11,4$ (57,5)	$4,6 \pm 2,0$ (7,0)	$15,80 \pm 17,69$ (5,47)	$34,7 \pm 32,9$ (16,2)	501 ± 618 (190)
15 min (SnO ₂)	$0,588 \pm 0,219$ (0,796)	$10,8 \pm 4,1$ (15,2)	$33,3 \pm 5,6$ (40,7)	$2,4 \pm 1,7$ (4,9)	$15,73 \pm 14,23$ (4,88)	$37,3 \pm 17,5$ (14,6)	80 ± 35 (112)

La nature du contact ETL / électrode d'Ag dans le cas du $PC_{60}BM$ (contact Schottky) et

ses faibles propriétés de bloqueur de trous [325] comparé au SnO₂ [283] semblent être en grande partie les origines des performances plus faibles en cellules avec ce matériau (s'ils sont employés comme un ETL unique). Par conséquent, du fait que le PC₆₀BM est également susceptible ici de craqueler la couche pérovskite (voir **Figure 74**), l'emploi du SnO₂ seul a été conservé pour élaborer des dispositifs de type P-I-N avec la pérovskite MAPbI₃{Cl}.

Par ailleurs, l'empilement qui en résulte (voir **Figure 79a**) permet de réaliser une comparaison directe entre ces cellules dans la structure de type P-I-N avec leurs homologues dans la structure de type N-I-P. C'est justement l'objet de la sous-partie **III.A.2 (p. 87)** du chapitre précédent dans le cas de dispositifs opaques et de la sous-partie qui suit (voir **IV.A.2, p. 181**) dans le cas de dispositifs semi-transparentes.

A.2. Intégration de l'électrode transparente conductrice

Afin de réaliser des cellules solaires dans une configuration ST, nous avons eu besoin d'intégrer une ETC en ITO pour pouvoir à la fois collecter les charges et laisser traverser la lumière au niveau du contact métallique en face arrière. Trois cas ont alors été considérés pour cette étude et ce, dans le cas des deux types de structure : N-I-P et P-I-N, dont les empilements sont illustrés et regroupés en **Figure 81**. Il est alors possible de distinguer le cas habituel qui est la configuration opaque, abrégée sous l'appellation « NIP-O » et « PIN-O » pour, respectivement, la structure de type N-I-P et P-I-N (voir schémas et photos de gauche en **Figures 81a** et **81b**). La configuration ST est également représentée sur les schémas et photos de droite en **Figures 81a** et **81b**, dont les abréviations sont respectivement « NIP-ST » et « PIN-ST ». Enfin, dans le but d'évaluer la compatibilité de cette intégration d'ITO vis-à-vis des cellules solaires dans les deux types de structures, un dernier empilement a été investigué correspondant à un intermédiaire entre les deux précédentes configurations (nommé « NIP-int » et « PIN-int »). Il s'agit toujours d'une configuration opaque mais comprenant également la couche d'ITO pulvérisé comme le montrent les schémas et photos du centre en **Figures 81a** et **81b**. Une dernière précision peut aussi être faite pour le cas de la configuration ST puisque deux sens d'illumination sont dorénavant possibles, à savoir une illumination côté verre (cas standard) et côté ITO pulvérisé (du côté de l'électrode métallique). Nous les noterons respectivement « -bot » et « -top » et seront rajoutés aux abréviations NIP-ST et PIN-ST mentionnées précédemment pour en faire la distinction.

Enfin, comme il est possible de le voir sur les photos des cellules avec ITO en **Figure 81**, la surface active n'est alors plus seulement délimitée par la surface de l'électrode métallique (0,34 cm²), mais l'est dorénavant par celle de l'ITO pulvérisé (~0,91 cm²). Ainsi, afin de pouvoir réaliser une meilleure comparaison entre les cellules sans et avec intégration d'ITO, notamment en ce qui concerne la densité de courant,

nous avons employé un masque, dit J-V, dont l'ouverture circulaire représente une surface de $0,131 \text{ cm}^2$ (voir **Annexe F**). L'emploi de ce masque J-V agit donc sur la J_{sc} en étant mieux définie du fait d'une meilleure connaissance de la surface éclairée par le masque. L'ouverture de ce masque se positionne au centre du cercle métallique visible sur les échantillons pris en photo (voir **Figure 81**). Dans le cas de la configuration ST, l'ouverture du masque J-V est positionnée de sorte qu'aucune électrode métallique ne soit comptabilisée dans la zone illuminée et ce, quel que soit le sens de l'illumination.

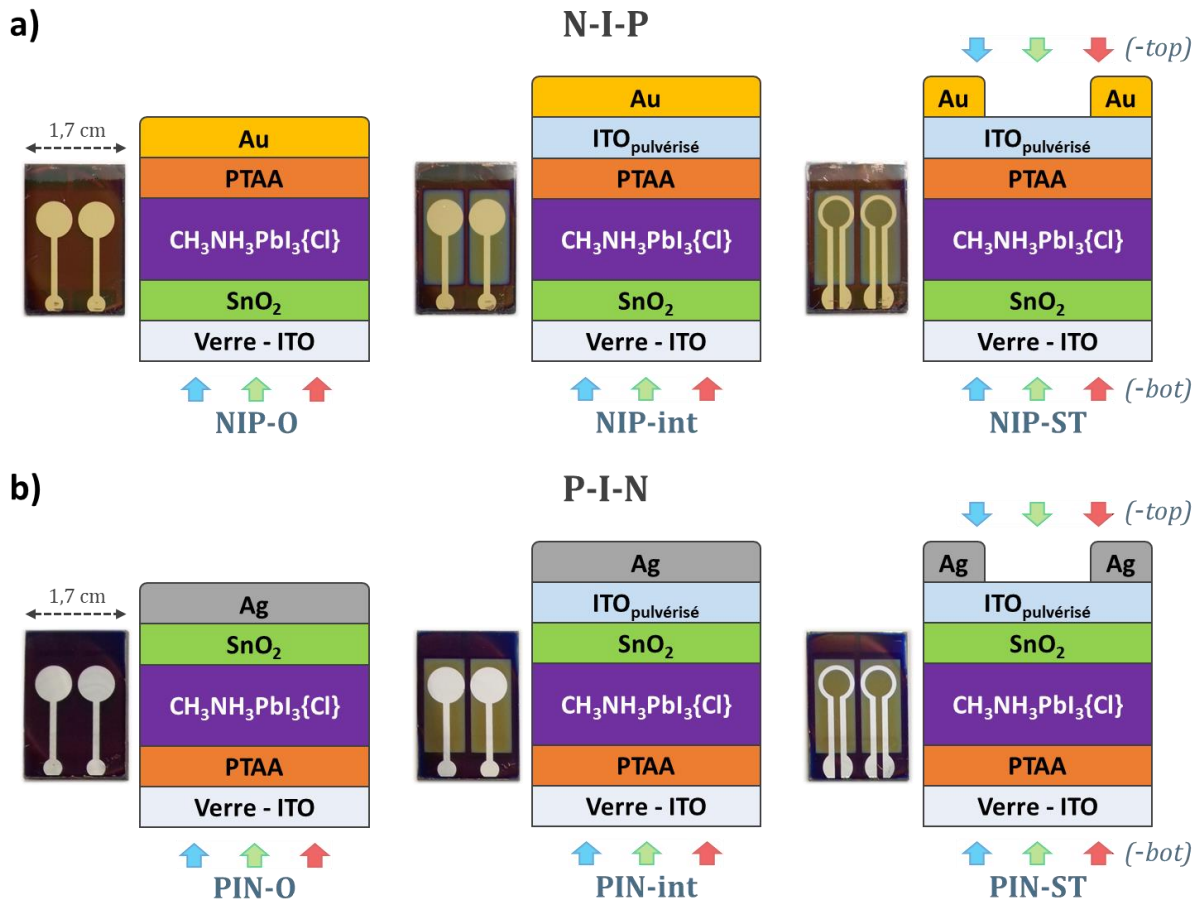


Figure 81 : Schéma des empilements (plus une photo) des dispositifs pérovskites dans la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N représentant chacun les trois configurations élaborées possibles : configuration opaque (nommées respectivement NIP-O et PIN-O), configuration intermédiaire (nommées respectivement NIP-int et PIN-int) et configuration semi-transparente (nommées respectivement NIP-ST et PIN-ST). Dans ce dernier cas, deux sens d'illuminations sont possibles : « -bot » et « -top » pour, respectivement, une illumination côté verre et côté ITO pulvérisé.

A.2.1. Propriétés de la couche d'ITO employée

Avant de commencer l'évaluation de la compatibilité de l'intégration d'ITO sur ces dispositifs pérovskites, nous allons brièvement présenter les caractéristiques de la couche d'ITO en question.

Il s'agit d'un ITO déposé par pulvérisation cathodique à basse température (entre 25 et 35 °C) selon la recette A, dont les conditions de dépôt sont précisées dans en p. 57. Un spectre en transmittance et en réflectance ainsi qu'un diffractogramme de cet ITO peuvent être trouvés respectivement en **Figures 82a** et **82b**. Typiquement, cette couche d'ITO d'épaisseur d'environ 100 nm (estimée par ellipsométrie) et de résistance carrée d'environ 50 Ω/□ (estimée par mesure quatre pointes) transmet en moyenne 80 % (substrat verre compris) du flux lumineux incident sur la gamme spectrale de 400 à 1200 nm (voir **Figure 82a**). La réflectance indique que des réflexions sont plus à même de se produire entre 450 et 1000 nm avec un maximum vers 600 nm, correspondant au minimum de la transmittance (voir **Figure 82a**). D'un point de vue cristallinité, cet ITO est principalement amorphe ; seul un léger pic peut être observé vers ~30,5° en 2θ (voir **Figure 82b**). Cette propriété n'est pas surprenante car la couche d'ITO est réalisée à température ambiante. Un recuit permettrait de promouvoir sa cristallinité, mais cette approche n'a pas été retenue en raison d'une forte perte en efficacité des dispositifs (de type P-I-N) résultants. C'est donc cette recette d'ITO qui a été utilisée dans cette étude avec la MAPbI₃{Cl} et ce, pour les deux types de structures.

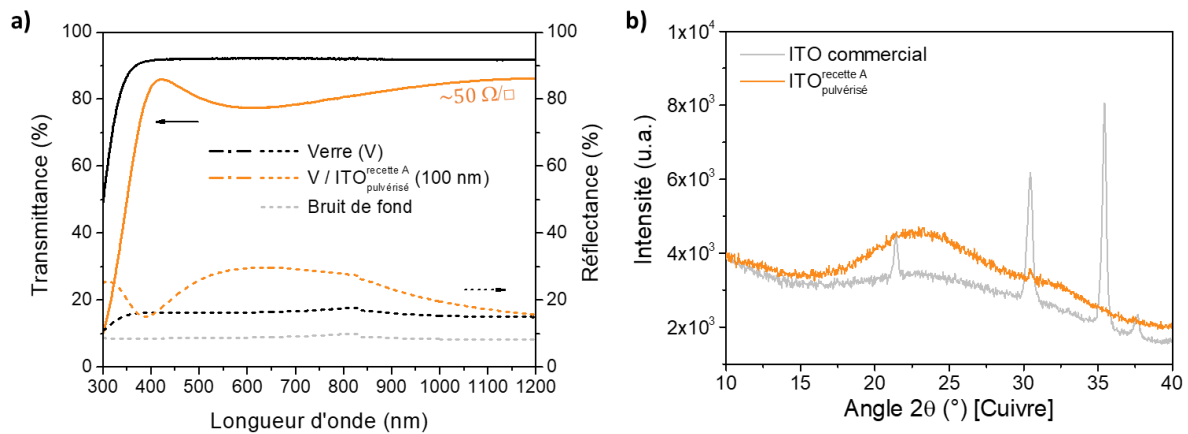


Figure 82 : (a) Spectres en transmittance et réflectance et (b) diffractogramme de l'ITO pulvérisé à basse température utilisant la recette A.

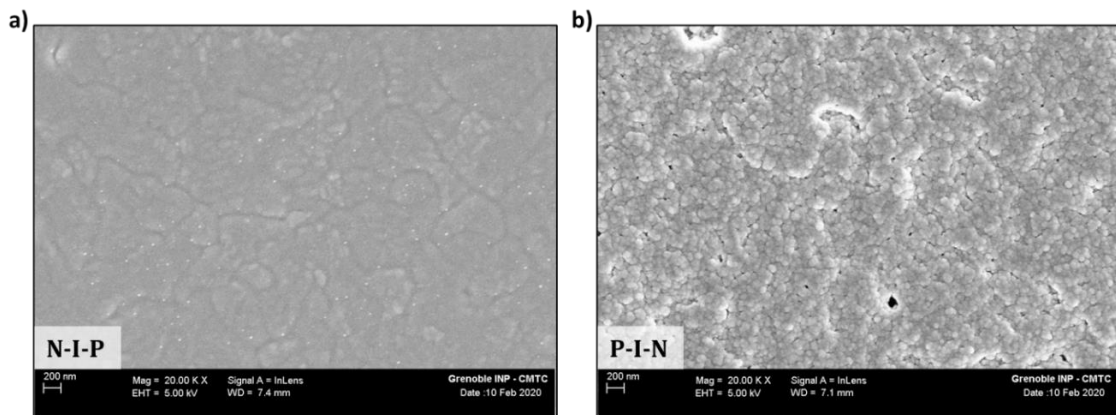


Figure 83 : Images MEB de la surface de l'ITO pulvérisé (recette A) sur l'empilement de type (a) N-I-P et (b) P-I-N.

Des clichés réalisés au MEB de la surface de l'ITO en fonction de la structure (N-I-P et P-I-N) sont respectivement présentés en **Figures 83a** et **83b**. La morphologie de surface est très différente entre la structure de type N-I-P et P-I-N. Un aspect beaucoup plus uniforme et homogène (il est possible de voir à travers) est obtenu dans le premier cas (voir **Figure 83a**) comparé à l'empilement de type P-I-N (voir **Figure 83b**). En effet, dans ce dernier cas, la surface est plus rugueuse mais surtout quelques discontinuités au sein de l'ITO peuvent être relevées (régions en noirs).

Cette différence d'aspect provient de la surface de la couche sous-jacente à celle de l'ITO. Le PTAA (en N-I-P) conduit à une surface plus lisse que dans le cas des nanoparticules de SnO₂ (en P-I-N), dont le diamètre est d'environ 7 nm d'après le fournisseur. Il en résulte que l'ITO adopte la morphologie de la surface sur laquelle il croît. Et les canaux en surface de la couche de SnO₂ (jonction entre certaines nanoparticules voire grains de pérovskite) sont susceptibles d'engendrer des discontinuités et défauts dans la couche d'ITO en question [294]. Cette caractéristique n'est donc pas en faveur pour atteindre des cellules performantes dans la structure de type P-I-N avec ce système PV. En revanche, l'approche de réaliser des dispositifs pérovskites avec une couche tampon constituée de nanoparticules élaborée par voie solvant semble être peu explorée dans la littérature (une étude avec des np-AZO [424] et une autre avec des np-ZnO [425] ont été toutefois faites). C'est donc ce que nous allons faire ci-après tout en en faisant un parallèle comparatif avec sa structure homologue en N-I-P.

A.2.2. Compatibilité en dispositifs opaques de type P-I-N et N-I-P

Tout d'abord, considérons les dispositifs pérovskites opaques sans et avec ITO afin d'évaluer sa compatibilité dans les deux types de structures.

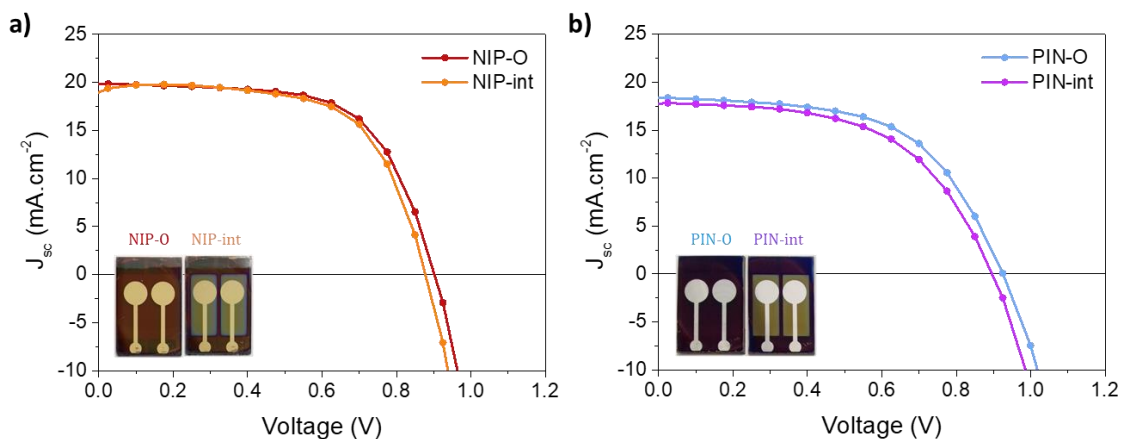


Figure 84 : Courbes J-V typiques des dispositifs pérovskites (surface active de 0,131 cm²) élaborés dans la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N sans ITO (NIP-O et PIN-O) et avec ITO (NIP-int et PIN-int) et obtenues avec balayage des tensions dans le sens décroissant.

Les courbes J-V typiques des cellules NIP-O et NIP-int élaborées sont présentées en **Figure 84a**, et pour les cellules PIN-O et PIN-int en **Figure 84b**. Les moyennes de l'ensemble des résultats issues des mesures J-V sont illustrées en **Figure 85** et regroupées dans le **Tableau 12**.

Quelle que soit la structure, de légères variations peuvent être observées en comparant les dispositifs opaques sans ITO et ceux avec ITO. En effet, l'ensemble des paramètres PV (V_{oc} , J_{sc} et FF) ont tendance à diminuer très faiblement avec l'intégration d'ITO (voir **Figures 85b**, **85c** et **85d** et **Tableau 12**). Ainsi, comme illustré en **Figure 85a**, une faible baisse des rendements après intégration d'ITO en résulte avec, en N-I-P, un PCE de $10,4 \pm 0,8$ % (maximum à 11,9 %) qui descend à $9,3 \pm 1,0$ % en moyenne (maximum à 11,1 %) et en P-I-N, un PCE de $8,8 \pm 0,6$ % (maximum à 9,9 %) qui descend à $8,2 \pm 0,5$ % en moyenne (maximum à 8,8 %).

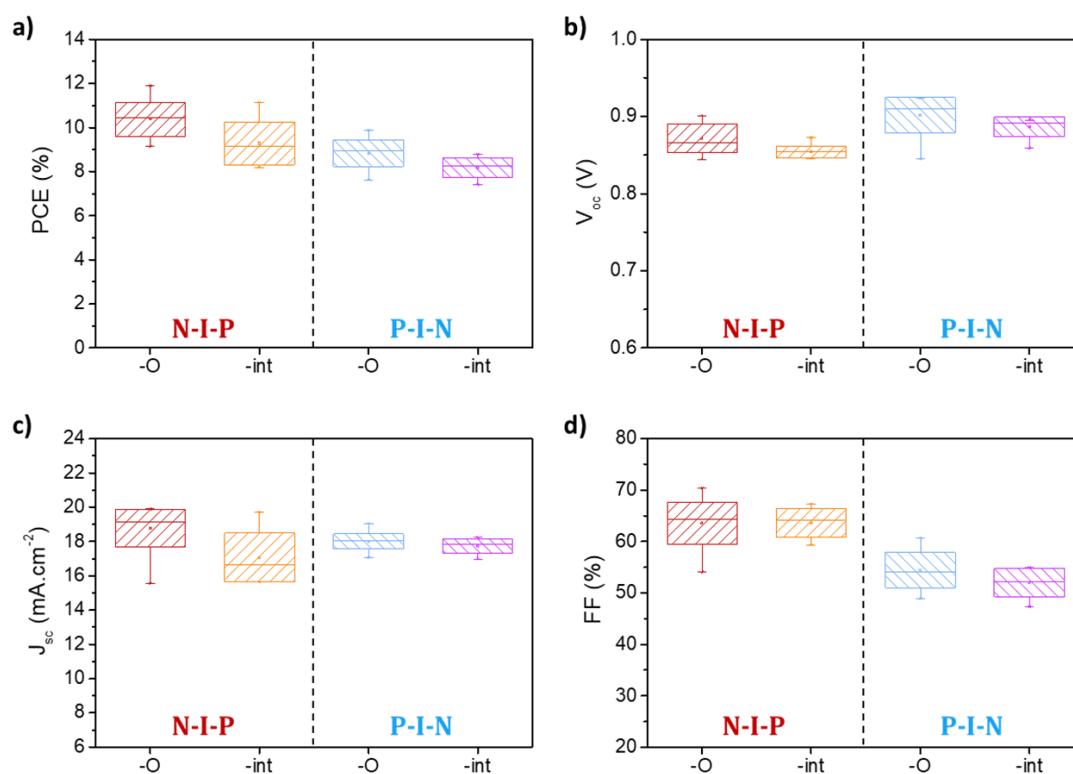


Figure 85 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) élaborés dans la structure de type N-I-P et P-I-N sans ITO (NIP-O et PIN-O) et avec ITO (NIP-int et PIN-int), et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre d'une vingtaine de cellules au total pour les conditions sans ITO et d'une dizaine de cellules au total pour les conditions avec ITO. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Par conséquent, l'intégration d'ITO conduit à une perte relativement faible de l'efficacité des cellules et ce, quelle que soit la structure considérée. Ainsi, la couche de PTAA mais aussi la couche de nanoparticules de SnO_2 semble tolérer une telle

intégration, indiquant la compatibilité de l'ITO tant vis-à-vis de la structure de type N-I-P que P-I-N. C'est donc un résultat important puisqu'il est alors possible de mettre en œuvre des dispositifs ST en déposant l'ITO (avec cette recette A) directement sur un matériau polymère (PTAA). De plus, cela montre que c'est aussi valable directement sur un matériau non compact (nanoparticules de SnO_2), en dépit d'une morphologie (voir **Figure 83b**) pouvant probablement être encore améliorée.

En comparant les résultats de ces mesures J-V (avec masque J-V) entre la structure de type N-I-P et celle de type P-I-N, il est alors possible d'observer les mêmes tendances que celles faites en **p. 85-89**. Brièvement, les efficacités sont en effet du même ordre de grandeur mais demeurent plus faibles en P-I-N qu'en N-I-P que ce soit sans et avec intégration d'ITO (voir **Figure 84a** et **Tableau 12**). Les paramètres PV différents sont de nouveau le FF, qui est plus élevé en N-I-P (voir **Figure 84d** et **Tableau 12**), et la V_{oc} , qui est en revanche plus grande en P-I-N (voir **Figure 84b** et **Tableau 12**). Les explications de ces variations ont été précisées et décrites précédemment en **p. 85-89**.

Tableau 12 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 84**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
NIP-O	$0,871 \pm 0,018$ (0,892)	$18,8 \pm 1,1$ (19,5)	$63,6 \pm 4,1$ (68,5)	$10,4 \pm 0,8$ (11,9)	$3,11 \pm 1,62$ (3,64)	$9,6 \pm 1,8$ (8,4)
NIP-int	$0,854 \pm 0,008$ (0,873)	$17,1 \pm 1,4$ (19,7)	$63,6 \pm 2,8$ (64,8)	$9,3 \pm 1,0$ (11,1)	$1,96 \pm 0,13$ (2,06)	$8,0 \pm 1,7$ (7,9)
PIN-O	$0,902 \pm 0,023$ (0,918)	$18,0 \pm 0,4$ (19,0)	$54,5 \pm 3,4$ (56,5)	$8,8 \pm 0,6$ (9,9)	$4,28 \pm 1,18$ (2,77)	$13,7 \pm 2,7$ (9,9)
PIN-int	$0,887 \pm 0,013$ (0,895)	$17,7 \pm 0,4$ (17,9)	$52,0 \pm 2,7$ (54,8)	$8,2 \pm 0,5$ (8,8)	$2,08 \pm 0,15$ (2,05)	$13,4 \pm 0,5$ (13,4)

Avant de poursuivre vers la configuration ST, nous allons nous attarder quelques temps sur la V_{oc} . En effet, l'utilisation d'un masque J-V induit des modifications dans les paramètres PV du fait que certaines régions de la cellule soient éclairées et d'autres non. Par exemple, la J_{sc} est revue à la baisse ici car la surface active est mieux définie avec l'usage d'un masque J-V que sans, et généralement le FF est rehaussé puisqu'une surface active moindre est sollicitée (c'est le cas notamment pour les dispositifs de type N-I-P ; voir **Tableaux 12** et **2**). En ce qui concerne la V_{oc} , il est possible de constater qu'elle chute légèrement d'environ 20 mV après l'intégration d'ITO que ce soit en N-I-P ou en P-I-N, d'après les valeurs du **Tableau 12**. C'est d'ailleurs bien visible en **Figure 86a** et **86b** (respectivement) en considérant la condition « avec ombrage » (*i.e.* utilisation du masque J-V). De plus, une même tendance à la baisse de la V_{oc} peut être observée en comparant le cas où le masque J-V n'est pas employé, « sans ombrage », et le cas où il est employé, « avec ombrage » (voir **Figures 86a** et **86b** et **Tableau 13**). Ceci est valable même sans ITO pulvérisé, et l'amplitude s'accroît lorsque ce dernier est intégré en cellule (**Figures 86** et **Tableau 13**).

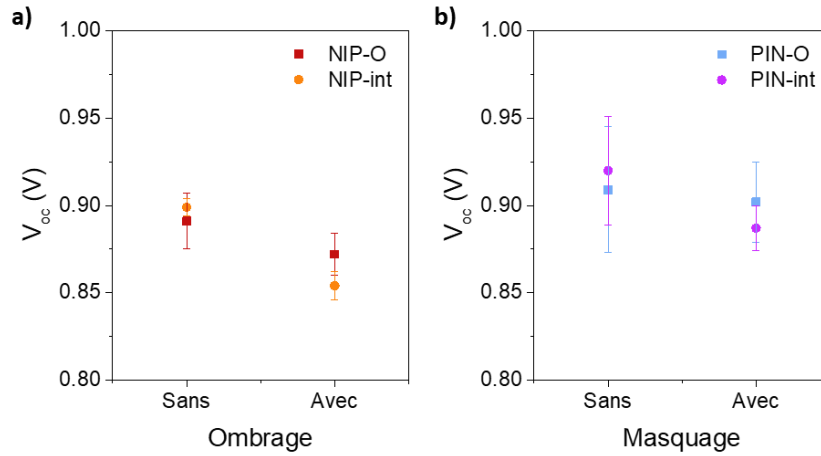


Figure 86 : Variations de la V_{oc} expérimentale en fonction de l'utilisation ou non du masque J-V ($0,131 \text{ cm}^2$) pour la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N dans le cas de l'absence ($0,34 \text{ cm}^2$) et de la présence ($0,91 \text{ cm}^2$) d'ITO pulvérisé.

Tableau 13 : Valeurs expérimentales de la V_{oc} en fonction de l'utilisation du masque J-V ($0,131 \text{ cm}^2$) pour les deux types de structure (N-I-P et P-I-N) dans le cas de l'absence ($0,34 \text{ cm}^2$) et de la présence ($0,91 \text{ cm}^2$) d'ITO pulvérisé, ainsi qu'une estimation de la V_{oc} avec ombrage (masque J-V) pour chaque condition calculée à partir de l'équation (13) ($V_{oc}^0 = V_{oc}$ mesurées sans ombrage, $n = 1$, $T = 303 \text{ K}$).

Dispositifs	V_{oc} mesurées (V)		V_{oc} calculées (V)
	Sans ombrage	Avec ombrage	Avec ombrage
NIP-O	$0,891 \pm 0,016$	$0,872 \pm 0,012$	$0,866 \pm 0,016$
NIP-int	$0,899 \pm 0,005$	$0,854 \pm 0,008$	$0,848 \pm 0,005$
PIN-O	$0,909 \pm 0,036$	$0,902 \pm 0,023$	$0,884 \pm 0,036$
PIN-int	$0,920 \pm 0,031$	$0,887 \pm 0,013$	$0,869 \pm 0,031$

Ces deux observations ont en fait la même origine et s'expliquent en raison des régions ombragées par le masque J-V en question [426]. La chute en V_{oc} est d'autant plus grande que la surface illuminée est faible par rapport à la surface totale (*i.e.* illuminée et ombragée) comme l'indique l'équation (13) [426]. Et justement, la surface totale est différente si l'ITO est intégré dans le système PV ou non, puisqu'il correspond à la surface qui permet de collecter et véhiculer les porteurs de charge (surface que nous appellerons également surface « électriquement active »). Cette dernière est donc définie par l'électrode métallique en l'absence d'ITO, soit $0,34 \text{ cm}^2$ (dit « surface métal ») ou définie par l'ITO pulvérisé, soit $0,91 \text{ cm}^2$ (dit « surface ITO »).

$$V_{oc} = V_{oc}^0 + n \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{S_{illuminée}}{S_{totale}} \right) \quad (13)$$

$$S_{illuminée} = 0,131 \text{ cm}^2 \quad (\text{avec ombrage}) \quad S_{totale} = \begin{cases} 0,34 \text{ cm}^2 & (\text{surface métal}) \\ 0,91 \text{ cm}^2 & (\text{surface ITO}) \end{cases}$$

Où V_{oc}^0 (V) est la V_{oc} dans le cas d'absence d'ombrage (sans utilisation du masque J-V), n (-) est le facteur d'idéalité de la diode, k_B ($\sim 1,38.10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹) est la constante de Boltzmann, T (K) est la température de la cellule et q ($\sim 1,60.10^{-19}$ C) est la charge élémentaire. $S_{illuminée}$ et S_{totale} (cm²) correspondent respectivement à la surface réelle illuminée au travers de l'ouverture du masque J-V et à la surface électriquement active définie par l'électrode métallique ou par l'ITO.

Une estimation des V_{oc} via l'équation (13) a donc été réalisée et dont les résultats qui en découlent sont rassemblés dans le **Tableau 13**. En considérant une température de 303 K et un facteur d'idéalité de la diode de 1, il est alors possible de se rapprocher des V_{oc} expérimentales obtenues avec l'emploi du masque J-V (voir **Tableau 13**). C'est donc en accord avec la littérature [426] et cela indique que l'observation de cette baisse d'environ 20 mV après intégration d'ITO n'est autre que la résultante d'un artéfact de mesure lié à l'utilisation du masque J-V. Ceci est d'ailleurs supporté par le fait que les mesures expérimentales de la V_{oc} , sans employer ce masque, mettent en évidence le recouvrement de ce paramètre PV. C'est en effet ce que montre les graphes en **Figure 86** et le **Tableau 13** (voir condition « sans ombrage ») où la V_{oc} semble indépendante de la présence ou non de l'ITO pulvérisé.

Par conséquent, l'intégration d'ITO n'est pas délétère vis-à-vis de la V_{oc} des dispositifs pérovskites et ce quelle que soit la structure considérée. Il n'y a donc pas de barrière énergétique et/ou d'alignement énergétique défavorable en introduisant cet ITO pulvérisé dans ces systèmes PV. De plus, les calculs avec l'équation (13) suggèrent avec le facteur d'idéalité de 1 que les recombinaisons au sein de ces dispositifs s'opèrent majoritairement de bande à bande [192].

A.2.3. Dispositifs semi-transparentes de type P-I-N et N-I-P

A.2.3.1. Influence de l'électrode métallique ajourée

Afin d'élaborer des cellules solaires ST, l'électrode métallique opaque a été remplacée par une électrode métallique ajourée comme le montre les photos de droite sur la **Figure 81**. L'ITO n'est en effet pas assez conducteur pour être employé seul, d'où la nécessité de conserver un contact métallique en face arrière pour récupérer le courant électrique photo-généré par la cellule. Les résultats des acquisitions J-V des dispositifs pérovskites dans cette nouvelle configuration (NIP-ST et PIN-ST) sont exposés ci-après et comparés avec les dispositifs pérovskites dans la configuration intermédiaire introduite précédemment. Les courbes J-V sont rassemblées en **Figures 87a** et **87b** pour, respectivement, la structure de type N-I-P et P-I-N. Les moyennes de l'ensemble des résultats correspondant sont illustrées en **Figure 88** et regroupées dans le **Tableau 14**.

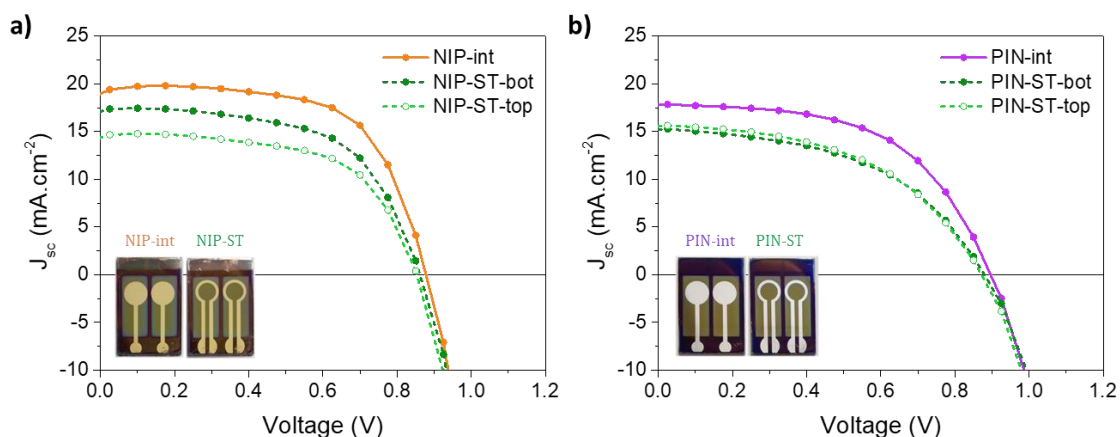


Figure 87 : Courbes J-V typiques des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) élaborés avec ITO dans la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N pour les configurations opaques (« -int ») et semi-transparentes (« -ST ») ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination pour ce dernier cas (« -bot » et « -top »).

Considérons dans un premier temps un éclairage du côté verre de nos échantillons. Il est clairement visible d'après les graphes en **Figure 87** ainsi qu'en **Figure 88c** que le passage d'une configuration opaque à une configuration ST conduit à une chute en J_{sc} de l'ordre de $\sim 2 \text{ mA.cm}^{-2}$ (voir **Tableau 14**). L'absence du trajet retour de la lumière pour les dispositifs ST comparés aux dispositifs opaques, qui bénéficient de l'effet miroir de l'électrode métallique, permet d'expliquer cette observation. En effet, les épaisseurs de la couche pérovskite que ce soit en N-I-P ($\sim 225 \text{ nm}$) ou en P-I-N ($\sim 280 \text{ nm}$) sont ici trop faibles [96] pour capter l'intégralité des photons incidents lors d'un seul passage de la lumière, notamment au seuil d'absorption de la pérovskite où le coefficient d'absorption est plus petit [134]. Cette chute en densité de courant implique également une baisse de l'efficacité des cellules solaires et ce, dans les deux types de structure (voir **Figure 88a** et **Tableau 14**). Les cellules NIP-ST-bot (PIN-ST-bot) ont un PCE de $7,5 \pm 1,1 \%$ ($5,9 \pm 0,7 \%$) contre $9,3 \pm 1,0 \%$ ($8,8 \pm 0,6 \%$) en moyenne pour les cellules NIP-int (respectivement, PIN-int).

Néanmoins, les variations de la J_{sc} ne sont pas seules responsables de celles du rendement des cellules. En effet, le FF semble systématiquement diminuer dès lors que l'électrode métallique ajourée est employée pour remplacer l'électrode opaque (voir **Figure 88d** et **Tableau 14**). Le fait que les charges soient dorénavant contraintes à se déplacer latéralement au sein de la couche d'ITO afin de pouvoir atteindre le contact métallique, qui est bien moins résistif, soutient cette observation. C'est d'ailleurs ce qui est remarqué en s'intéressant aux paramètres relatifs au comportement résistif de ces dispositifs (R_s et R_{oc} dans le **Tableau 14**). En particulier la R_{oc} devient effectivement plus élevée en configuration ST.

Par conséquent, le changement d'architecture du contact métallique induit d'une part des pertes résistives au sein de l'ETC (*i.e.* ITO) et d'autre part des pertes

optiques principalement lié à l'absence du trajet retour de la lumière lié à l'effet miroir de l'électrode métallique (et de la faible épaisseur de la couche pérovskite).

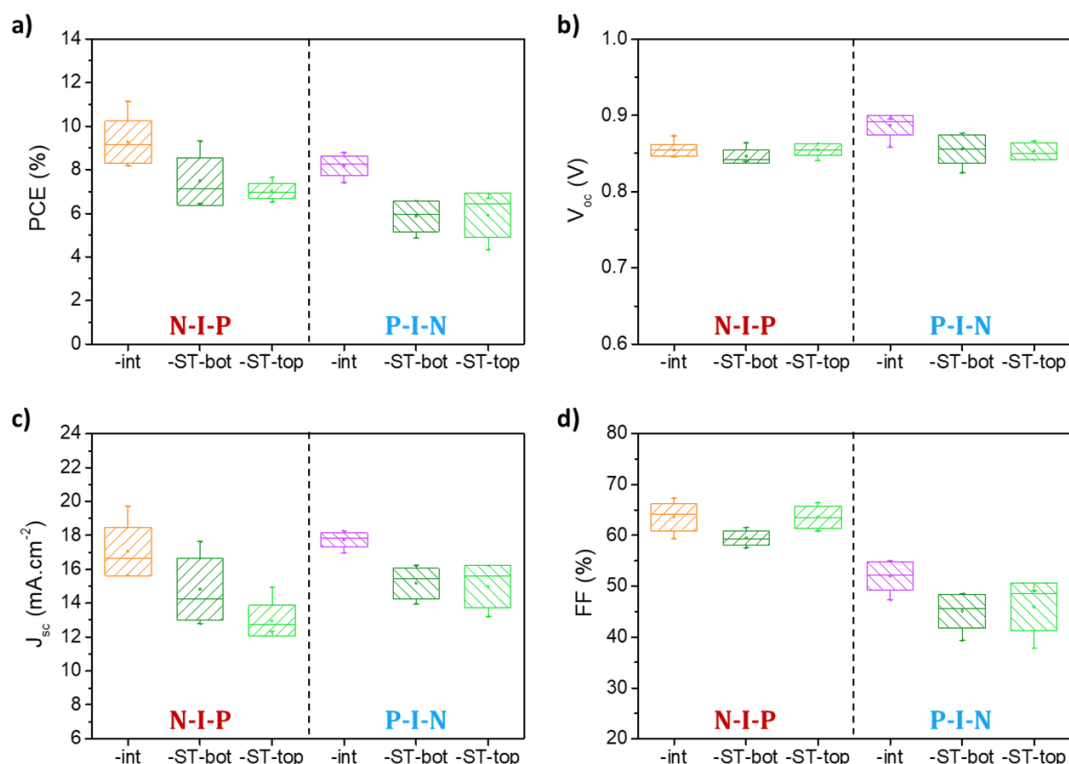


Figure 88 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boites) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J - V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) élaborés avec ITO dans la structure de type N-I-P et P-I-N pour les configurations opaques (« -int ») et semi-transparentes (« -ST ») ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination dans ce dernier cas (« -bot » et « -top »). Ces acquisitions ont été obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre d'une dizaine de cellules au total pour les conditions avec la configuration opaque (« -int ») et de 6 à 8 cellules au total pour les conditions avec la configuration semi-transparente. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Tableau 14 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en Figure 88. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
NIP-int	$0,854 \pm 0,008$ (0,873)	$17,1 \pm 1,4$ (19,7)	$63,6 \pm 2,8$ (64,8)	$9,3 \pm 1,0$ (11,1)	$1,96 \pm 0,13$ (2,06)	$8,0 \pm 1,7$ (7,9)
NIP-ST-bot (côté verre)	$0,846 \pm 0,008$ (0,864)	$14,8 \pm 1,8$ (17,6)	$59,5 \pm 1,4$ (61,5)	$7,5 \pm 1,1$ (9,3)	$1,82 \pm 0,27$ (2,29)	$8,5 \pm 0,7$ (9,4)
NIP-ST-top (côté ITO)	$0,855 \pm 0,007$ (0,841)	$13,0 \pm 0,9$ (14,9)	$63,6 \pm 2,2$ (60,8)	$7,0 \pm 0,4$ (7,6)	$1,47 \pm 0,13$ (1,66)	$9,3 \pm 0,8$ (8,6)
PIN-int	$0,887 \pm 0,013$ (0,895)	$17,7 \pm 0,4$ (17,9)	$52,0 \pm 2,7$ (54,8)	$8,2 \pm 0,5$ (8,8)	$2,08 \pm 0,15$ (2,05)	$13,4 \pm 0,5$ (13,4)
PIN-ST-bot (côté verre)	$0,856 \pm 0,019$ (0,876)	$15,2 \pm 0,9$ (15,5)	$45,1 \pm 3,3$ (48,5)	$5,9 \pm 0,7$ (6,6)	$2,42 \pm 0,39$ (2,14)	$19,7 \pm 4,5$ (17,2)
PIN-ST-top (côté ITO)	$0,853 \pm 0,011$ (0,844)	$15,0 \pm 1,3$ (16,2)	$45,9 \pm 4,7$ (48,9)	$5,9 \pm 1,0$ (6,7)	$2,41 \pm 0,60$ (1,93)	$20,8 \pm 5,6$ (17,9)

Le caractère semi-transparent de ces cellules solaires NIP-ST et PIN-ST peut être observé respectivement en **Figures 89a** et **89b** via leurs courbes en transmittance. L'intervalle entre 500 et 765 nm montre bien qu'une part du flux incident est capable de traverser la couche pérovskite sans y être absorbée. La gamme spectrale qui est particulièrement transmise par ces dispositifs se situe dans les régions des infrarouges (IR) proches entre 765 nm (bande interdite optique de la pérovskite) et 1200 nm. Une moyenne entre 55 et 60 % en transmittance (variation d'un échantillon à l'autre) est alors disponible pour une éventuelle cellule silicium qui serait positionnée derrière, dans le cadre d'une application tandem (4-terminaux). En comparant aux transmittances des empilements intermédiaires (*i.e.* sans ETL/HTL et/ou sans ITO), l'ajout de cette couche d'ITO parvient à rehausser la transmittance globale et en particulier à la maximiser vers 950 nm (voir **Figures 89a** et **89b**). L'ITO agit ici comme un espaceur optique (d'une centaine de nanomètre environ) dont les interférences optiques semblent être favorables dans ces conditions. Il est d'ailleurs possible de remarquer que ce maximum en transmittance correspond également à un minimum en réflexion d'après les courbes en réflectance de ces dispositifs ST en **Figure 89c**.

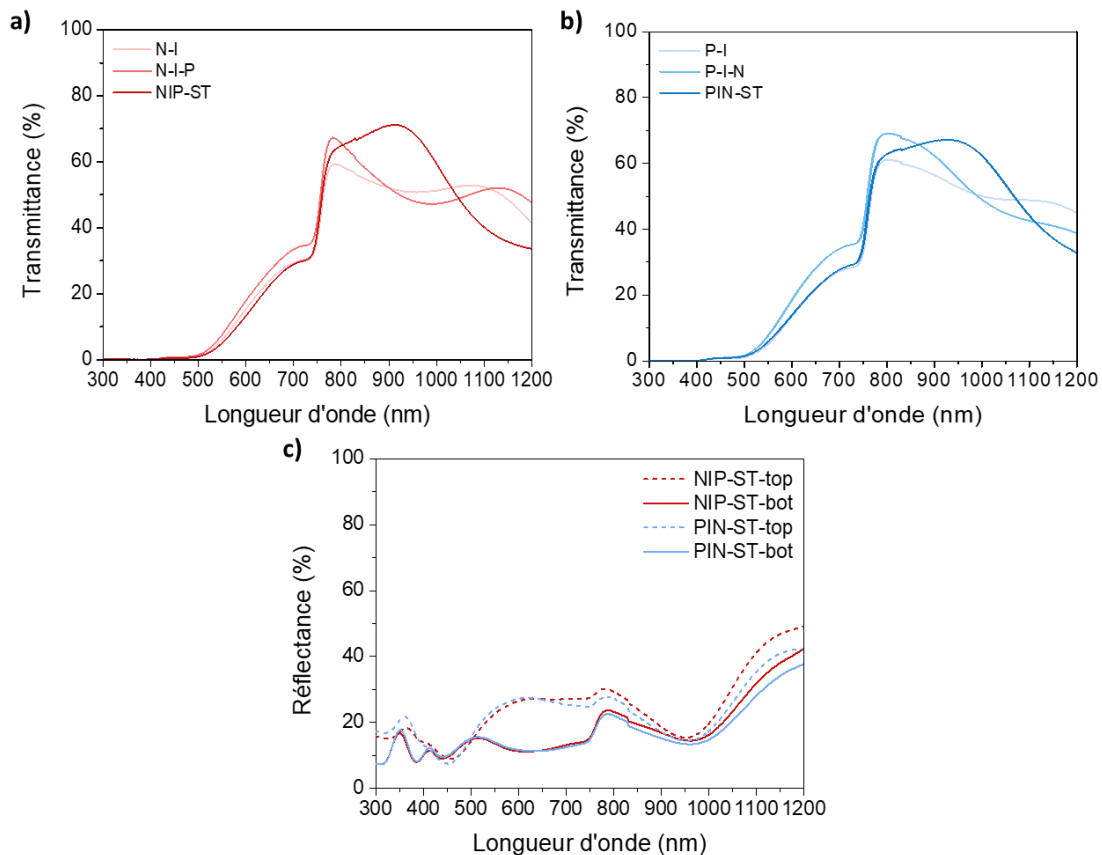


Figure 89 : Spectres en transmittance des empilements dans la structure de type (a) N-I-P et (b) P-I-N en fonction de l'ajout successif des couches supérieures à celles de la pérovskite (respectivement, PTAA puis ITO, et SnO₂ puis ITO); et (c) spectres en réflectance des dispositifs pérovskites dans les deux types de structures en configuration ST et suivant le sens de l'illumination (« -bot » et « -top »).

Ces différentes observations touchent du doigt l'enjeu qui se cache derrière le

rôle de l'ETC. Celui-ci doit être effectivement le plus transparent possible afin d'éviter un maximum l'absorption parasite au sein de cette couche [353], mais il faut aussi prendre en compte les interférences optiques relatives à l'ajout d'une nouvelle épaisseur au sein du système PV et ce, en considérant évidemment les épaisseurs (et les propriétés optiques) des autres couches de l'empilement. C'est tout l'intérêt des logiciels de simulation optique [142] afin d'anticiper l'épaisseur la plus optimale pour élaborer des cellules solaires davantage performantes, sans mentionner l'usage d'antireflet texturé ou non pour diminuer les pertes optiques par réflexion notamment [78].

En outre, l'aspect électrique est tout aussi important puisque, comme il a pu être montré plus haut, des pertes résistives ont lieu lors du transport latéral des charges au sein de l'ETC. Il est donc préférable en ce sens de déposer une couche suffisamment épaisse (sans nuire à sa transparence néanmoins [336]). Enfin, la maîtrise des conditions de dépôt est également primordiale pour garantir une couche d'ITO de qualité vis-à-vis d'elle et vis-à-vis du système PV (voir **IV.B.2.2, p. 212**).

Pour terminer, la **Figure 89c** indique par ailleurs que les réflexions des dispositifs NIP-ST et PIN-ST dépendent du sens de l'illumination. En effet, des réflexions plus importantes sont visibles sur ces spectres en réflectance lorsque ces dispositifs (toute structure confondue) sont éclairés du côté de l'ITO pulvérisé comparé à un éclairage du côté verre (indices optiques de l'ITO plus élevés que ceux du verre). La différence en réflectance est particulièrement prononcée dans la gamme spectrale située entre 500 et 800 nm (voir **Figure 89c**), ce qui est donc susceptible d'affecter la J_{sc} générée par ces dispositifs pérovskites.

A.2.3.2. Influence du sens de l'éclairage

La comparaison des résultats issus des mesures J-V en fonction du sens de l'illumination révèle un comportement PV différent entre la structure de type N-I-P et la structure de type P-I-N. Les **Figures 87** et **88c** mettent effectivement en évidence une chute de la J_{sc} de $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ en moyenne (voir **Tableau 14**) pour les cellules NIP-ST lorsque l'illumination bascule depuis le côté verre (PIN-ST-bot) vers le côté ITO (PIN-ST-top), alors que ce n'est pas le cas pour les cellules PIN-ST. Ces dernières affichent une baisse de seulement $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ en moyenne (voir **Tableau 14**), ce qui signifie qu'il n'y a pas ou peu de variations de la J_{sc} en fonction du sens de l'illumination pour l'empilement dans la structure de type P-I-N. Ainsi, même si en absolu les dispositifs NIP-ST possèdent de plus forts rendements que ceux des dispositifs PIN-ST (voir **Figure 88a** et **Tableau 14**), il en résulte que l'efficacité des premières est un peu plus faible en éclairant du côté ITO ($7,0 \pm 0,4 \%$ en moyenne, dont le maximum est à $7,6 \%$) que du côté verre ($7,5 \pm 1,1 \%$ en moyenne, dont le maximum est à $9,3 \%$). Les dispositifs PIN-ST demeurent quant à eux vers $5,9 \%$ en moyenne quel que soit le sens de l'illumination. En conclusion, le système PV en N-I-P dépend du sens de l'illumination, contrairement au système PV en P-I-N.

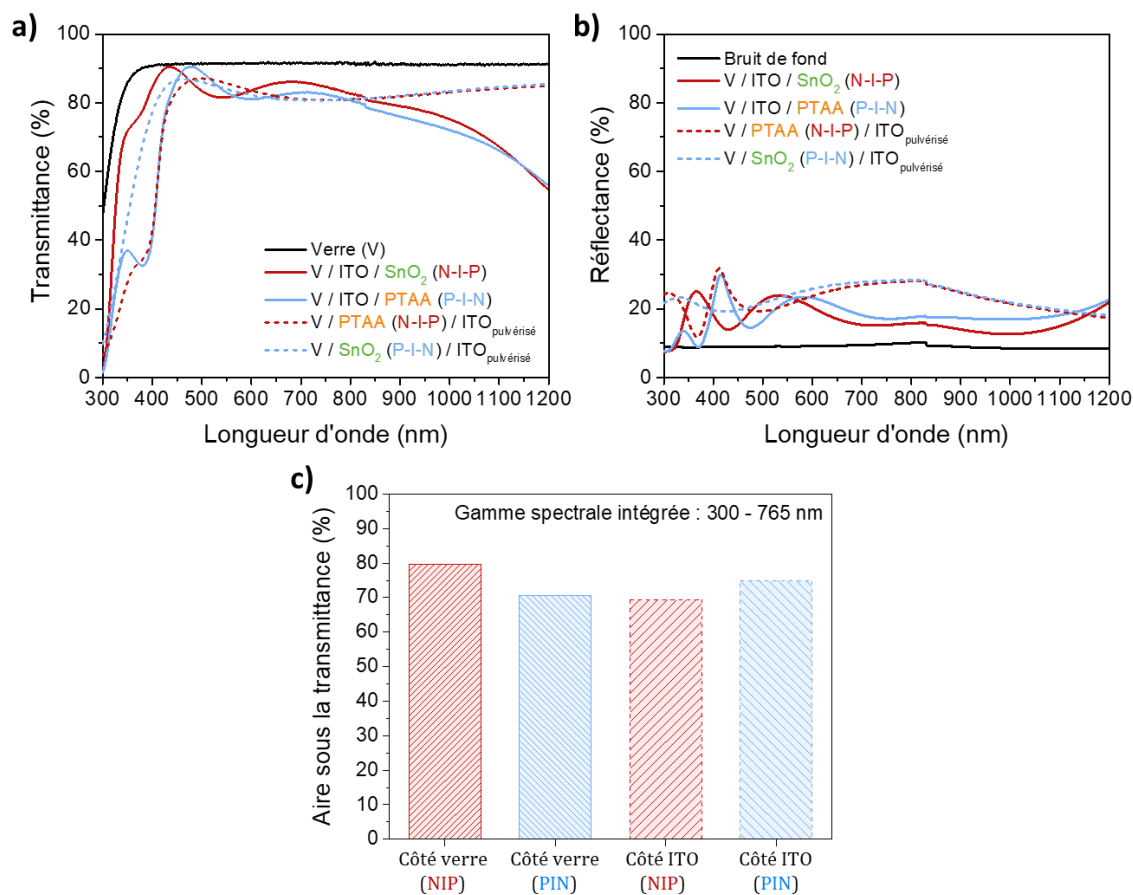


Figure 90 : Spectres en (a) transmittance et (b) réflectance des couches interfaciales seules qui encadrent la couche pérovskite en fonction du type de structure de la cellule (N-I-P et P-I-N) et du sens de l'illumination ; et (c) le pourcentage d'aire intégrée sous les courbes de transmittance correspondant aux quatre cas possibles.

La **Figure 89c** a mis en évidence des différences au niveau des réflexions en fonction du sens de l'illumination, principalement en raison de la nature du dioptre qui est concerné : Air / Verre (« -bot ») et Air / ITO (« -top »). Cela étant valable pour les deux types de structures, possédant par ailleurs des propriétés en réflectance relativement proches (**Figure 89c**), il serait alors attendu d'observer une baisse générale en courant lorsque les cellules sont illuminées du côté de l'ITO, comme observée pour les cellules NIP-ST (voir **Figure 87a**). Or ce n'est pas le cas dans la structure de type P-I-N (voir **Figure 87b**). Cette différence de comportement en changeant le sens d'éclairement et en fonction du type de structure de la cellule réside notamment dans les propriétés optiques des couches d'interface (PTAA et SnO₂). Leur position au sein de l'empilement, donc en N-I-P ou en P-I-N, vient modifier la transparence de chacune des interfaces qui encadrent la couche pérovskite. Les transmittances ainsi que les réflectances des quatre situations possibles (interfaces de type N et P en N-I-P, et interfaces de type P et N en P-I-N) sont d'ailleurs représentées en **Figure 90a** (l'incidence du flux lumineux lors de ces mesures optiques a été soigneusement choisi pour respecter ce qui se déroulerait dans le cas des empilements

complets). Il est donc clair que la transparence de ces interfaces dépend fortement de la présence de telle HTL ou telle ETL, en particulier du fait que le PTAA est plus absorbant que le SnO₂ pour les courtes longueurs d'onde (voir **Figure 26d**). Les propriétés en réflectance montrent par ailleurs des tendances qui rejoignent les observations précédentes (voir **Figure 16c** et **17b**). La **Figure 90c** regroupe, en %, la part transmise par ces différentes transmittances tracées en **Figure 90a** pour l'intervalle correspondant à la gamme spectrale où absorbe la pérovskite. Il est alors possible de voir que c'est l'interface de type N en N-I-P, donc côté verre, qui est le plus transparent et qui est suivi là-aussi par l'interface de type N en P-I-N, donc côté ITO. Les deux autres situations conduisent quant à elles à des transmittance équivalentes (voir **Figure 90c**). Nous pouvons alors relever que c'est bien le PTAA qui vient limiter la transmittance de ces interfaces et donc réduire la part lumineuse disponible pour la couche active.

Néanmoins, ce pourcentage en **Figure 90c** ne tient pas compte de la répartition de la quantité des photons en fonction de la longueur d'onde, soit le flux spectral incident provenant du Soleil $\phi_{AM1.5}$. Donc, pour quantifier plus précisément les pertes optiques occasionnées en fonction du sens de l'illumination et retrouver les tendances observées en dispositifs, nous avons calculé les pertes optiques évaluées en densité de courant *via* l'équation (14). Les résultats de ces calculs sont schématisés en **Figure 91** et sont regroupés dans le **Tableau 15** (le signe moins signifie une perte).

$$J^{perte} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - T(\lambda)) * \phi_{AM1.5}(\lambda) * d\lambda \quad (14)$$

Où J^{perte} (mA.cm⁻²) est la perte optique et T (-) est la transmittance des couches interfaciales qui encadrent la couche pérovskite en fonction du type de structure de la cellule (N-I-P et P-I-N) et du sens de l'illumination (voir **Figure 90a**).

Ainsi, dans le cas de la structure de type N-I-P, des pertes optiques de -3,91 et -5,10 mA.cm⁻² peuvent être calculées de cette manière pour, respectivement, l'interface côté verre et côté ITO. Pareillement pour la structure de type P-I-N c'est respectivement une perte de -4,96 et -4,62 mA.cm⁻² qui peuvent en être déduites. Cette première approximation ne tient pas compte des réflexions multiples au sein de l'intégralité de l'empilement ST, mais permet de rendre compte de résultats expérimentaux J-V. En effet, la différence entre ces pertes optiques précédemment calculées en fonction du sens de l'illumination (depuis le côté verre vers le côté ITO) conduirait à une perte de -1,18 mA.cm⁻² et à un gain de +0,34 mA.cm⁻² pour, respectivement, les cellules NIP-ST et PIN-ST (voir **Figure 91** et **Tableau 15**). Ceci est à corrélérer avec les différences des J_{sc} moyennes issues des mesures J-V obtenues en fonction du sens de l'illumination (voir **Tableau 14**), soit respectivement -1,8 et -0,2 mA.cm⁻². Par conséquent, même si cette approche par le calcul semble sous-estimer les pertes optiques, nous obtenons en revanche une très bonne cohérence entre les résultats calculés et expérimentaux.

En outre, comme le montrent les **Figures 89c** et **90b**, des réflexions indésirables supplémentaires ont lieu en particulier du côté de l'ITO pulvérisé. L'usage d'un antireflet

(texturé ou non) s'avérerait certainement bénéfique pour réduire davantage ces pertes par réflexion (cela fonctionnerait aussi côté verre, mais le gain serait moindre).

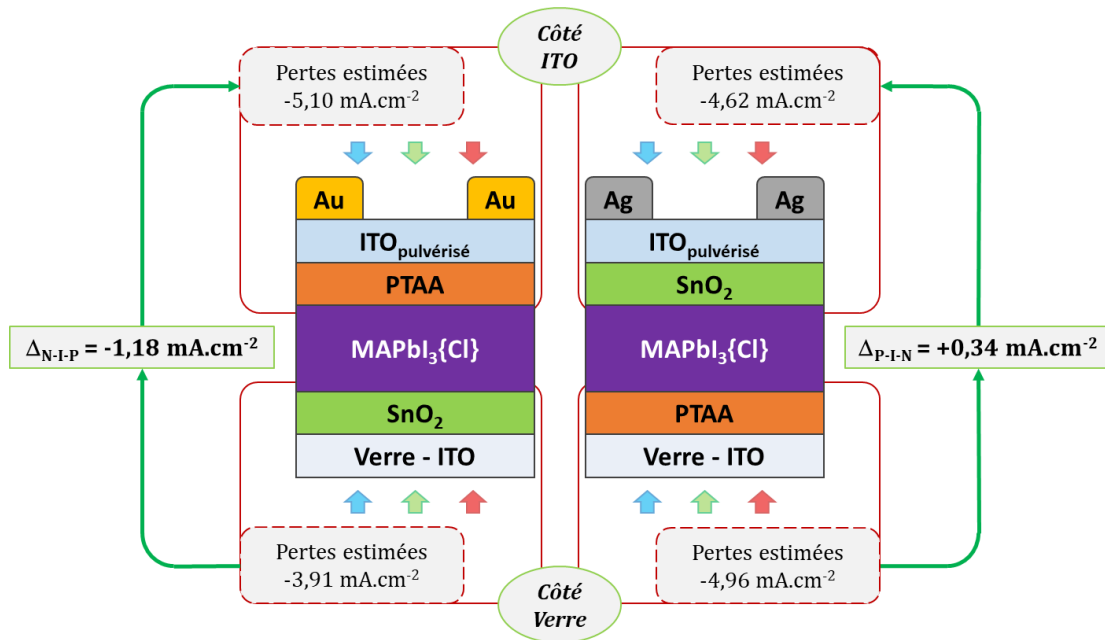


Figure 91 : Représentation schématique des pertes optiques (réflexion et absorption parasite) évaluées en densité de courant en fonction du type de structure de la cellule (N-I-P à gauche et P-I-N à droite) et du sens de l'illumination (la différence entre les pertes optiques du côté verre et du côté ITO est précisée, respectivement, à gauche et à droite de l'empilement N-I-P et P-I-N).

Tableau 15 : Synthèse des pertes optiques calculées par l'équation (14) en fonction du type de structure de la cellule (N-I-P à gauche et P-I-N à droite) et du sens de l'illumination (voir Figure 91).

	Estimations des pertes en courant (mA.cm ⁻²)	
	NIP-ST	PIN-ST
Interface côté ITO	5.10	4.62
Interface côté verre	3.91	4.96
Différence depuis côté verre à côté ITO	-1.18	+0.34

Par conséquent, il semble bien plus intéressant d'illuminer du côté verre en N-I-P et du côté ITO en P-I-N afin de minimiser les pertes optiques (en réflexion et en absorption parasite) et donc de maximiser la conversion des photons en électrons. Cette caractéristique est donc à prendre en considération lorsqu'il s'agit de se concentrer sur de potentielles applications tandems. L'absorption indésirable du PTAA en particulier n'est alors plus une problématique pour ce type d'application puisque les photons auront été en majorité absorbés en amont par la couche pérovskite et parce qu'il est aussi très transparent dans la gamme des IR (voir Figure 26d). Dans le cas des tandems 4-terminaux (avec une cellule SHJ par exemple), il faudra donc veiller à orienter la sous-cellule pérovskite de telle sorte que sa face illuminée soit celle du côté verre en N-I-P et du côté ITO en P-I-N. En revanche, d'un point de vue optique, il semble plus

avantageux si c'est la structure de type P-I-N qui est employée dans le cas des tandems monolithiques, en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [199]. Cette architecture contraint en effet à suivre le même type de structure pour les deux sous-cellules et que c'est la structure de type P-I-N qui permet de maximiser la J_{sc} de la sous-cellule pérovskite (voir **Tableau 14**). Ce dernier point est particulièrement important pour les tandems monolithiques puisqu'ils requièrent une répartition équitable du flux lumineux incident entre les deux sous-cellules afin d'être efficaces, en raison de l'équilibre des courants dont ils sont sujets [141].

A.2.4. Conclusion intermédiaire

Pour conclure cette partie au sujet de la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, l'interface de type N au sein de la structure de type P-I-N a été défini comme étant une couche unique de SnO_2 sous forme de nanoparticules élaborée par enduction centrifuge dynamique. Bien que le PC_{60}BM dispose de très bonnes propriétés intrinsèques et vis-à-vis de la pérovskite, il ne permettait pas de confectionner des dispositifs opaques reproductibles et efficaces. Le SnO_2 semble surpasser le PC_{60}BM lorsqu'ils sont employés comme ETL unique.

Ensuite une comparaison des dispositifs en P-I-N avec sa structure homologue en N-I-P a été proposée, d'abord en configurations opaques dans le **Chapitre III (p. 74)**, puis en configurations semi-transparentes dans ce **Chapitre IV (p. 168)**. Une étude de compatibilité de l'ETC (intégration d'ITO basse température) a alors été réalisée et a mis en évidence que les deux types de structures sont tolérantes vis-à-vis de cette intégration, avec de faibles pertes d'efficacité. Donc, cet ITO (recette A) peut être directement déposé sur des matériaux polymères ainsi que sur des couches non compactes (np-SnO_2 ici). La configuration ST a, quant à elle, relevé de meilleures performances avec la structure de type N-I-P (PCE moyen entre 7 et 8 % en NIP-ST) que la structure de type P-I-N (PCE moyen d'environ 6 % en PIN-ST). En revanche, en raison des propriétés optiques différentes du PTAA et du SnO_2 , il a également été souligné que cette dernière structure n'est pas sujette (ou moins sensible) au sens de l'illumination que son homologue en N-I-P. La structure P-I-N se prête davantage d'un point de vue optique pour une application tandem, monolithique notamment.

Toutefois, puisque l'ensemble de ces résultats en N-I-P et en P-I-N porte sur l'usage du PTAA comme HTL et du SnO_2 comme ETL, il convient de nuancer que les conclusions se prêtent particulièrement à ces matériaux et peuvent donc différer si d'autres couches d'interface sont employées (notamment au niveau des propriétés optiques et de la mouillabilité vis-à-vis de la solution de précurseurs en pérovskite).

B. Pérovskite mixte : $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

Dans cette seconde partie, des résultats complémentaires au **Chapitre III (p. 74)** vont être présentés et concernent le développement des dispositifs ST élaborés avec la pérovskite mixte $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Selon la partie précédente (pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$), ainsi que la tendance observée dans la littérature, la structure de type P-I-N apparaît plus prometteuse expérimentalement pour des applications tandems, en particulier pour les architectures monolithiques [199]. Ainsi, seule cette structure sera abordée ici pour le développement des dispositifs ST à base de pérovskite mixte.

Ce développement a donc tout d'abord été porté sur la modification de l'interface de type N afin qu'elle soit plus adaptée pour permettre l'intégration de l'ETC (*i.e.* l'ITO pulvérisé ici). Une étude de compatibilité de cette intégration a ensuite été effectuée vis-à-vis des dispositifs PV, avant de s'intéresser aux caractéristiques J-V des cellules ST et ce, en fonction du sens de l'illumination.

B.1. Interface de type N

Afin de pouvoir réaliser l'intégration d'ITO en face arrière (côté métallisation), il est important que la couche sous-jacente supporte les conditions de la pulvérisation cathodique mais aussi, et surtout, protège la couche pérovskite d'une éventuelle agressivité des conditions de dépôt. Dans le cadre de la structure de type P-I-N, il est alors primordial de veiller à ce que l'interface de type N remplisse du mieux possible ces critères, d'où l'optimisation de cette interface.

Ce travail d'optimisation a été développé à partir d'un système PV étudié en **p. 127** comprenant le PEDOT:PSS comme HTL et la bicouche PC_{60}BM / BCP comme ETL. Le choix du PEDOT:PSS repose sur le fait d'une plus grande reproductibilité des résultats en comparaison avec le PTAA (voir **Annexe B.4**). Ces cellules ont été élaborées avec une concentration en pérovskite de $0,87 \text{ mol.L}^{-1}$.

Bien que la bicouche PC_{60}BM / BCP soit intensément employée pour son efficacité en cellules PV opaques [83], [190], [202], elle est systématiquement modifiée dans le cas d'une configuration ST. En particulier, la BCP est remplacée par un matériau plus robuste comme les oxydes : ZnO, SnO_2 , AZO etc. [205], [424], permettant ainsi de jouer à la fois le rôle de couche tampon et les rôles de la BCP, *i.e.* bloquer les trous (voir le diagramme de bande en **Figure 92b**) et assurer un contact ohmique avec le métal [190]. Compte tenu des résultats en **p. 182**, notre choix s'est donc porté sur le SnO_2 . La couche de fullerène a cependant été conservée car elle possède une forte habilité à extraire les électrons de la couche pérovskite [189], [318]. Néanmoins, son caractère

absorbant est susceptible d'engendrer de l'absorption parasite [78], [142] en particulier, si le flux lumineux incident doit d'abord traverser cette couche, ce qui est le cas dans une configuration ST. Une optimisation de l'épaisseur de cette couche a donc été réalisée dans un premier temps (*i.e.* avec la bicouche PC₆₀BM / BCP) avant de procéder dans un second temps à l'optimisation de la nouvelle bicouche, à savoir PC₆₀BM / SnO₂, en modifiant cette fois l'épaisseur du SnO₂ (la démarche est illustrée en **Figure 92a**). Cette dernière bicouche, du type fullerène / SnO₂, est d'ailleurs une interface de type N dont l'efficacité a déjà fait leurs preuves dans la littérature [71], [78], [110], [255], [293].

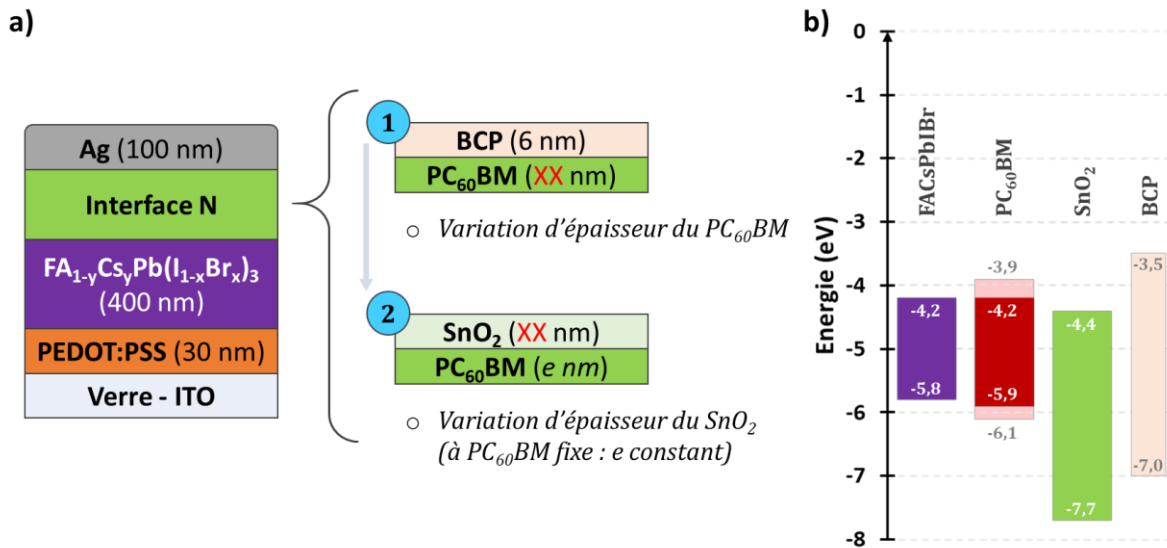


Figure 92 : (a) Schéma de la démarche d'optimisation de l'interface de type N depuis la bicouche PC₆₀BM / BCP vers la bicouche PC₆₀BM / SnO₂; et (b) diagramme de bande des matériaux étudiés pour l'optimisation de cette interface (les valeurs énergétiques sont tirées de la littérature et sont donc à titre d'indication [43], [233], [251]).

B.1.1. Optimisation optique de la bicouche PC₆₀BM / BCP

B.1.1.1. Concentration en PC₆₀BM et propriétés optiques du PC₆₀BM / BCP

Tout d'abord, afin de diminuer l'épaisseur de la couche de PC₆₀BM pour restreindre les pertes occasionnées par absorption parasite, la concentration de la solution de PC₆₀BM a été modifiée. Pour les mêmes conditions de dépôt par enduction centrifuge (vitesse de rotation fixée à 1500 rpm), quatre concentrations ont été étudiées : 5, 10, 15 et 20 mg.mL⁻¹, la dernière étant celle de référence au laboratoire. Afin d'étudier le gain potentiel d'un point de vue optique, des échantillons sur des substrats verre (substrats exposés à 30 min d'UV-O₃) ont tout d'abord été élaborés. Ensuite, un dépôt de BCP d'environ 6 nm a été effectué par évaporation thermique sur l'ensemble de ces échantillons pour obtenir la bicouche PC₆₀BM / BCP visée. Les épaisseurs des couches de PC₆₀BM ont été estimées par profilométrie et sont d'environ 10, 20, 26 et 36 nm pour, respectivement, les concentrations 5, 10, 15 et 20 mg.mL⁻¹.

Les spectres en transmittance et en réflectance de chacun de ces échantillons sont respectivement présentés en **Figures 93a** et **93b**. La tendance est claire et peu surprenante puisqu'en diminuant l'épaisseur de la couche de PC₆₀BM, la transmittance de la bicouche augmente. Cette augmentation s'accompagne également d'une diminution de la réflectance. Ces observations sont valables sur l'ensemble de la gamme spectrale sondée, et l'amplitude est plus marquée pour les courtes longueurs d'onde (en dessous de 600-700 nm). Afin d'évaluer quantitativement les pertes optiques engendrées, nous avons réalisé une estimation de ces pertes en équivalent électrique (*i.e.* en densité de courant) avec le même calcul que celui effectué précédemment pour les dispositifs à base de MAPbI₃{Cl} (voir équation (14) en **p. 191**). Ainsi, sur la base des propriétés en transmittance de la **Figure 93a**, les calculs conduisent aux résultats qui sont illustrés en **Figure 93c**.

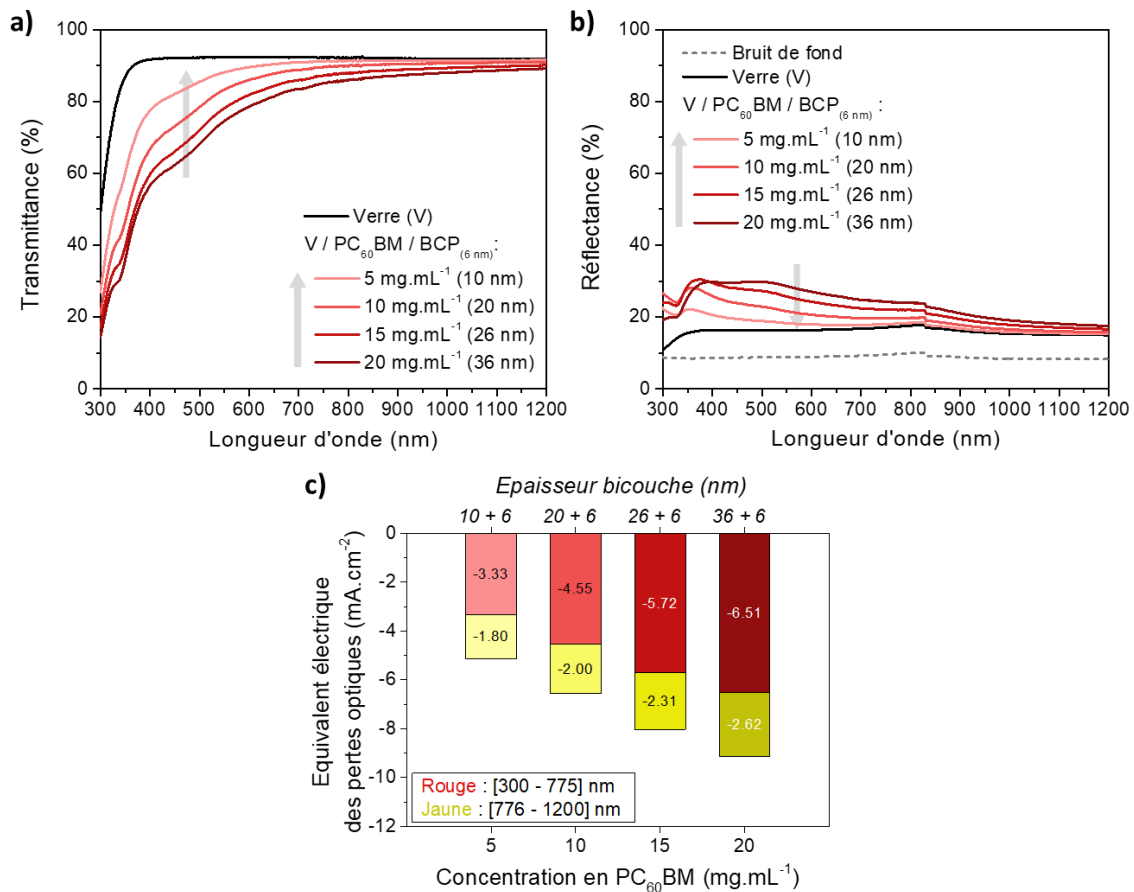


Figure 93 : Spectres en (a) transmittance et (b) réflectance de la bicouche PC₆₀BM / BCP en fonction de la concentration (épaisseur) du PC₆₀BM : 5, 10, 15 et 20 mg.mL⁻¹ (respectivement, 10, 20, 26, 36 nm, estimés par profilométrie) ; et (c) équivalent électrique des pertes optiques (par réflexion et absorption parasite) de cette interface de type N pour chacune des conditions énumérées.

Les pertes obtenues dans la gamme spectrale entre 300 et 775 nm, ainsi que dans la gamme supérieure (776 à 1200 nm) ont été distinguées afin d'évaluer ce qui est susceptible d'être perdu pour la cellule pérovskite d'une part ($E_g^{\text{optique}} = \sim 1,6$ eV) et pour ce qui serait transmis au silicium en configuration ST d'autre part. Même si en absolu ces

valeurs ne sont pas rigoureusement fidèles au système PV entier (le substrat verre est ici inclus, et les réflexions multiples ne sont pas prises en compte), les variations relatives sont néanmoins représentatives des tendances susceptibles de survenir pour ces systèmes PV. Typiquement, diviser la concentration en PC₆₀BM par quatre (de 20 à 5 mg.mL⁻¹) permettrait de réduire les pertes optiques d'environ 50 % sur la gamme d'absorption de la pérovskite (3,2 sur 6,5 mA.cm⁻²) et d'environ 30 % sur l'autre gamme (0,8 sur 2,6 mA.cm⁻²; voir **Figure 93c**). Il serait donc optiquement très intéressant d'employer la concentration à 5 mg.mL⁻¹. Cependant, il reste à savoir si cette condition (environ 10 nm d'épaisseur) est suffisante pour permettre aux dispositifs pérovskites de conserver leur rendement.

B.1.1.2. Application en dispositifs opaques

Des cellules solaires, dont l'empilement est rappelé en **Figure 94a**, ont alors été élaborées avec les quatre concentrations en PC₆₀BM précédentes. Les courbes J-V typiques qui en découlent sont tracées en **Figure 94b** et la synthèse des résultats issus de l'ensemble des acquisitions J-V est illustrée en **Figure 95** et regroupée dans le **Tableau 16**.

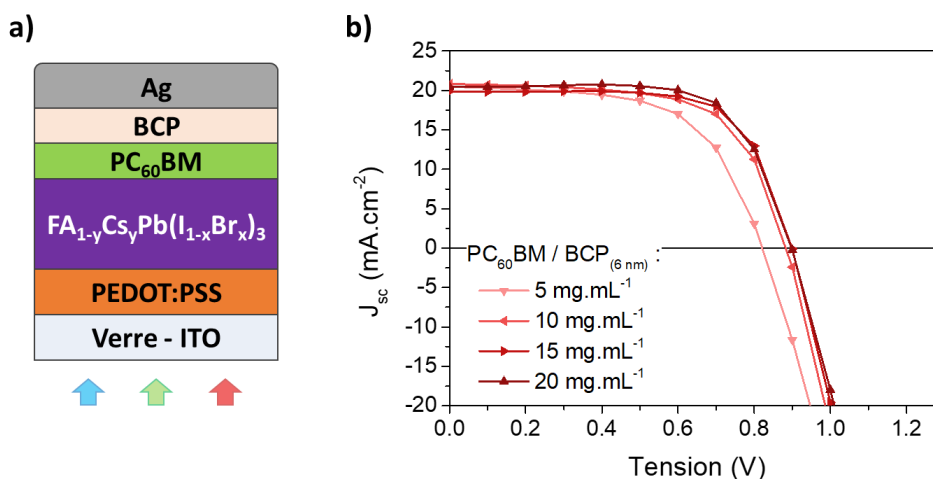


Figure 94 : (a) Schéma de l'empilement des dispositifs pérovskites élaborés pour cette étude, et (b) courbes J-V typiques de ces dispositifs obtenues en fonction de la concentration en PC₆₀BM et avec un balayage en tension dans le sens décroissant.

Comme le montre la **Figure 94b** ainsi que la **Figure 95a**, toutes les concentrations en PC₆₀BM, à l'exception de 5 mg.mL⁻¹, conduisent à des PCE équivalents dont les moyennes sont dans l'ensemble de 12 %, avec environ 13 % pour les cellules championnes (voir **Tableau 16**). La plus faible concentration permet quant à elle d'atteindre des efficacités de 8,5 % en moyenne ou 10 % au mieux. Les principaux paramètres PV qui sont en défaut sont le FF et la V_{oc}, d'après les **Figures 95b** et **95d**. Ces résultats indiquent donc que une épaisseur de PC₆₀BM de 10 nm (5 mg.mL⁻¹) est insuffisante pour remplir son rôle d'extraction des électrons. En revanche, une meilleure

qualité de l'interface de type N est accomplie avec ~ 20 nm (10 mg.mL^{-1}) et semble être conservée jusqu'à ~ 40 nm (20 mg.mL^{-1}). Des caractérisations au profilomètre avaient d'ailleurs relevé des rugosités moyennes quadratiques (R_q) comprises entre 7 et 11 nm avec des pics et vallées pouvant atteindre près de 20 nm.

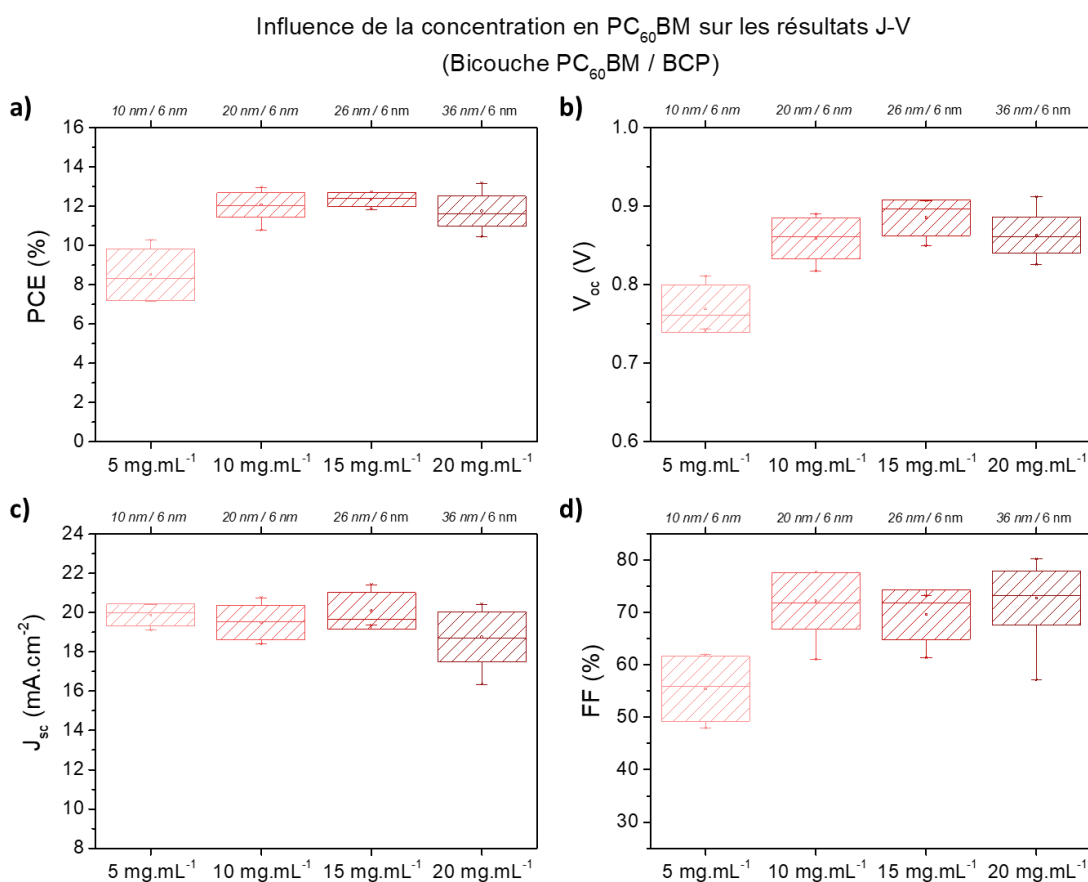


Figure 95 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés avec la bicouche PC_{60}BM / BCP en fonction de la concentration en PC_{60}BM et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 6 cellules au total pour les conditions à 5 et 15 mg.mL^{-1} , de 10 cellules au total pour la condition à 10 mg.mL^{-1} et d'une trentaine de cellules au total pour la condition à 20 mg.mL^{-1} . L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Tableau 16 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en Figure 95. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Concentration en PC_{60}BM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
5 mg.mL^{-1} (10 nm)	$0,769 \pm 0,030$ (0,811)	$19,9 \pm 0,6$ (20,4)	$55,4 \pm 6,2$ (61,9)	$8,5 \pm 1,3$ (10,3)	$4,57 \pm 0,11$ (4,44)	$11,5 \pm 2,5$ (8,1)	335 ± 185 (588)
10 mg.mL^{-1} (20 nm)	$0,859 \pm 0,026$ (0,864)	$19,5 \pm 0,9$ (19,5)	$72,2 \pm 5,4$ (77,0)	$12,1 \pm 0,6$ (13,0)	$3,26 \pm 0,46$ (2,84)	$8,0 \pm 1,6$ (7,7)	2180 ± 2130 (2265)
15 mg.mL^{-1} (26 nm)	$0,886 \pm 0,023$ (0,907)	$20,1 \pm 0,9$ (19,8)	$69,6 \pm 4,7$ (70,9)	$12,3 \pm 0,4$ (12,7)	$3,62 \pm 0,56$ (3,51)	$8,6 \pm 2,0$ (10,4)	1039 ± 149 (915)
20 mg.mL^{-1} (36 nm)	$0,863 \pm 0,023$ (0,852)	$18,8 \pm 1,3$ (20,4)	$72,8 \pm 5,2$ (75,6)	$11,7 \pm 0,8$ (13,2)	$3,49 \pm 0,66$ (3,20)	$8,8 \pm 1,3$ (7,4)	13950 ± 40409 (179025)

Cela laisse donc penser qu'une épaisseur de 10 nm est trop juste pour couvrir la totalité de la topographie de surface de la pérovskite, contrairement aux autres concentrations étudiées (des procédés autres que l'enduction centrifuge, tels que l'évaporation ou les techniques de dépôt par impression (voir **p. 21**), pourraient toutefois permettre de réduire l'épaisseur tout en assurant la conformité de la couche déposée).

Par conséquent, dans le cadre de cette étude une fenêtre de procédé comprise entre 10 et 20 mg.mL⁻¹ en PC₆₀BM peut être définie pour atteindre de meilleures performances PV. Etant donné qu'une faible concentration en PC₆₀BM conduit à des pertes optiques moindres (voir **Figure 93**), la condition à 10 mg.mL⁻¹, conduisant à environ 20 nm d'épaisseur, apparaît comme le meilleur choix à faire.

B.1.2. De la bicouche PC₆₀BM / BCP à la bicouche PC₆₀BM / SnO₂

Dans cette sous-partie, les résultats concernant l'optimisation de la couche de SnO₂ au sein de la bicouche PC₆₀BM / SnO₂ avec une concentration en PC₆₀BM sélectionnée à 10 mg.mL⁻¹ sont présentés.

Dans le cadre de l'optimisation de l'épaisseur de la couche de SnO₂ c'est la variation de vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge qui a été utilisée pour faire varier l'épaisseur (dépôt en dynamique fixé à 50 µL). En effet, il est attendu que l'épaisseur de la couche diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Ainsi, puisqu'une vitesse de 2000 rpm a été utilisée dans le cas de la partie précédente (voir **p. 175**), trois autres vitesses ont été étudiées et encadrent cette dernière : 1000, 2000, 3000 et 4000 rpm. D'après les mesures au profilomètre, une épaisseur de l'ordre de 50 nm (47 ± 10 nm) est obtenue à 1000 rpm et de l'ordre de 20 nm (23 ± 10 nm, 20 ± 10 nm et 18 ± 10 nm) pour les trois autres vitesses de rotation (respectivement, 2000 rpm, 3000 rpm et 4000 rpm). Il est d'ailleurs possible de noter que pour une même condition de dépôt (*i.e.* à 2000 rpm), l'épaisseur résultante diffère en fonction de la couche sous-jacente : ~50 nm sur la pérovskite MAPbI₃{Cl} et ~20 nm sur le PC₆₀BM.

B.1.2.1. Vitesse de rotation lors du dépôt du SnO₂ et propriétés optiques du PC₆₀BM / SnO₂

De la même manière qu'avec la bicouche précédente, cette nouvelle bicouche a été déposée sur des substrats verre, et les propriétés optiques ont également été évaluées. Les spectres en transmittance et en réflectance de chacun de ces échantillons sont respectivement présentés en **Figures 96a** et **96b**. Les variations tant en transmittance qu'en réflexion sont plus faibles que précédemment et sont notamment localisées en-dessous de 600 nm. Ces variations proviennent principalement du changement de l'épaisseur du SnO₂ par le biais d'interférences optiques différentes (différence de marche optique) puisque le SnO₂ est essentiellement transparent.

Ainsi, de manière contre-intuitive, à mesure que l'épaisseur diminue, la transmittance diminue également comme le montre la **Figure 96a**, et la réflectance augmente (voir **Figure 96b**), notamment pour les courtes longueurs d'onde. Cela dit, les variations demeurent faibles surtout pour l'intervalle de vitesse entre 2000 et 4000 rpm (car les épaisseurs restent très proches). Concernant les grandes longueurs d'onde, les variations sont encore plus faibles mais sembleraient tendre à l'inverse vers une augmentation très légère de la transmittance en diminuant l'épaisseur de SnO₂.

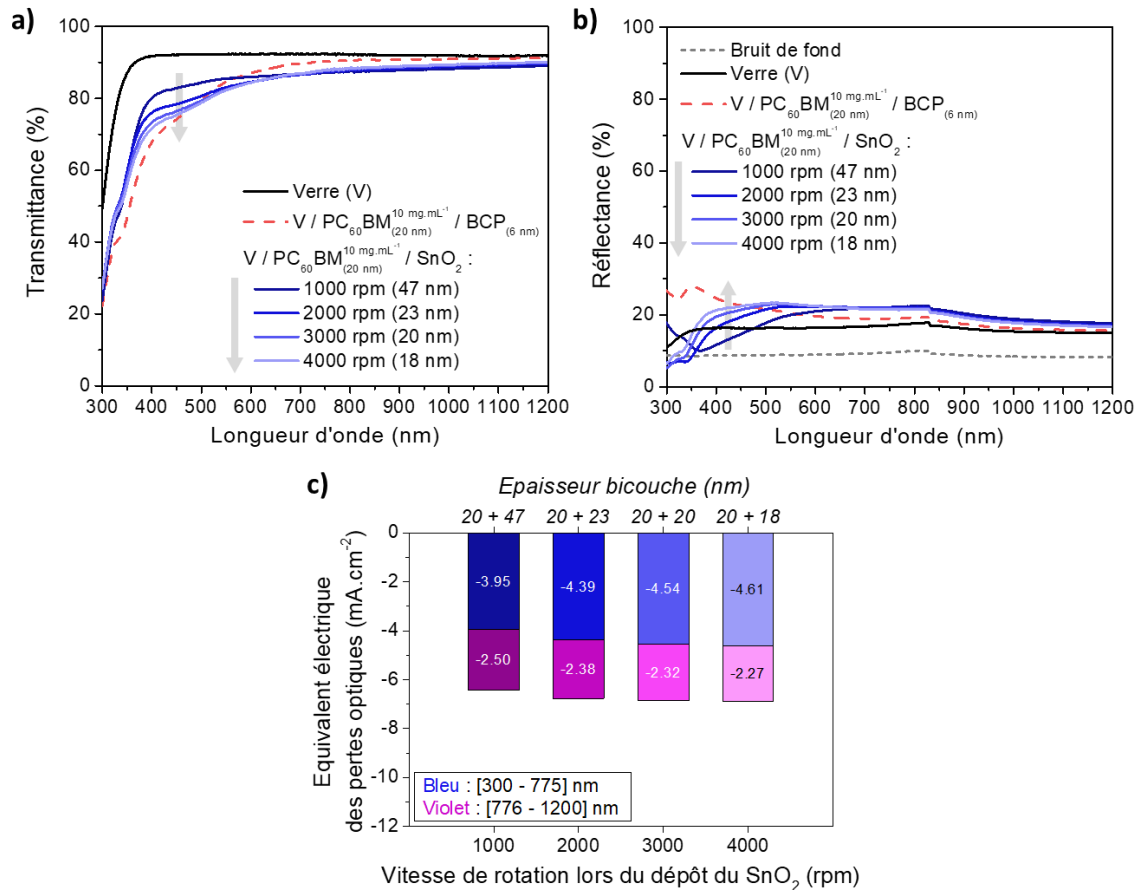


Figure 96 : Spectres (a) en transmittance et (b) en réflectance de la bicouche PC₆₀BM / SnO₂ en fonction de la vitesse de rotation (épaisseur) lors du dépôt du SnO₂ (enduction centrifuge dynamique) : 1000, 2000, 3000 et 4000 rpm (respectivement, 47, 23, 20, 18 nm, estimés en moyenne par profilométrie) ; et (c) équivalent électrique des pertes optiques (par réflexion et absorption parasite) de ces interfaces de type N pour chacune des conditions énumérées. La condition optimale déterminée précédemment (PC₆₀BM_{10 mg.mL⁻¹} / BCP) a été rajoutée en (a) et (b) pour comparaison.

Comme précédemment, la **Figure 96c** illustre les variations des pertes optiques observées en équivalent électrique (*i.e.* densité de courant). L'amplitude de ces variations est faible, car en effet, diminuer l'épaisseur de SnO₂ d'un peu plus de la moitié (de ~50 nm à ~20 nm) entraîne ici une légère augmentation des pertes optiques de 0,66 mA.cm⁻² dans la gamme d'absorption de la pérovskite (soit environ 15 % de variation relative), et une faible diminution de 0,23 mA.cm⁻² dans l'autre gamme spectrale (soit environ 10 % de variation relative). Ainsi, en comparant le PC₆₀BM et le

SnO₂, les pertes optiques pour une même variation d'épaisseur sont bien moins affectées avec le dernier que le premier (voir respectivement **Figures 93c** et **96c**). C'est donc naturellement le PC₆₀BM qui agit de manière prépondérante par rapport au SnO₂ sur les pertes optiques à l'interface de type N. En outre, même si augmenter l'épaisseur de SnO₂ (dans l'intervalle considéré) semble être favorable d'un point de vue optique, suggérant donc que l'épaisseur de cette couche de SnO₂ n'est pas un facteur limitant, les faibles variations observées ne peuvent à elles-seules définir une condition en particulier à privilégier plutôt qu'une autre. Il est alors indispensable d'élaborer les cellules PV correspondantes afin de de déterminer une condition optimale et donc de conclure.

B.1.2.2. Application en dispositifs opaques

L'empilement des dispositifs pérovskites opaques comprenant la nouvelle interface de type N est présenté en **Figure 97a**, et les courbes J-V typiques qui découlent de l'étude sur l'impact de l'épaisseur de SnO₂ sont tracées en **Figure 97b**. La synthèse des résultats issus de l'ensemble des acquisitions J-V est illustrée en **Figure 98** et regroupée dans le **Tableau 17**.

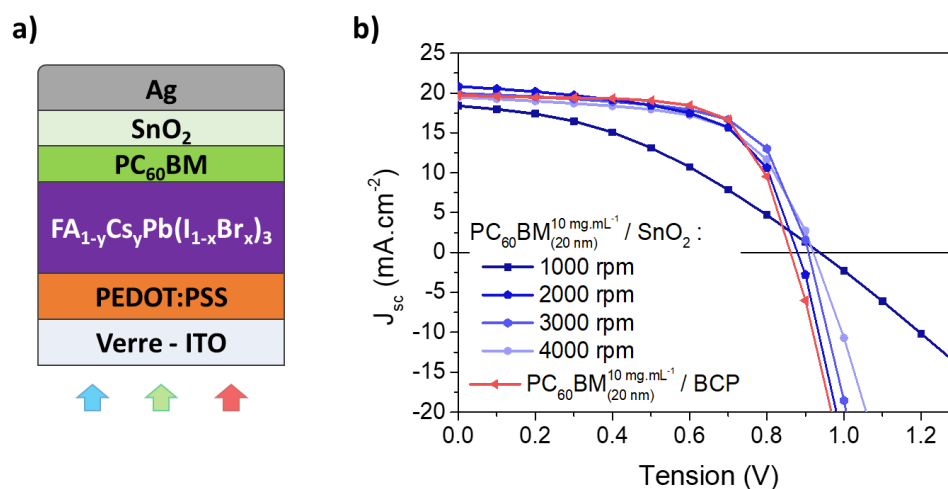


Figure 97 : (a) Schéma de l'empilement des dispositifs pérovskites élaborés dans cette expérience, et (b) courbes J-V obtenues en fonction de la vitesse de rotation utilisée lors du dépôt du SnO₂ (enduction centrifuge dynamique) avec un balayage en tension dans le sens décroissant (PC₆₀BM fixé à 10 mg.mL⁻¹). La condition optimale déterminée précédemment (PC₆₀BM_{10 mg.mL⁻¹} / BCP) a été rajoutée en (b) pour comparaison.

A l'exception de la condition à 1000 rpm, les vitesses de rotation entre 2000 et 4000 rpm conduisent à des rendements globalement équivalents, permettant de dépasser des PCE de 10 % (voir **Figure 98b** et **Tableau 17**). Ces dernières possédant des épaisseurs de SnO₂ du même ordre de grandeur (~20 nm), ces résultats ne sont pas surprenants. Les cellules avec la condition à 1000 rpm ne dépassent pas quant à elles les

7 % d'efficacité (voir **Tableau 17**), ceci notamment en raison d'un FF bien plus faible, *i.e.* $< 40\%$ (voir **Figures 97b** et **98d**). Bien que les conditions optiques apparaissent un peu plus favorables dans cette configuration (*i.e.* $\text{SnO}_2 \sim 50\text{ nm}$; voir **Figure 96c**), il semble donc que la résistivité prenne le pas sur l'efficacité lorsque des épaisseurs deviennent trop importantes (voir R_s et R_{oc} dans le **Tableau 17**). Il est même possible que la collecte des porteurs de charge soit affectée, puisque la J_{sc} baisse progressivement en diminuant la vitesse de rotation (voir **Figure 98c**).

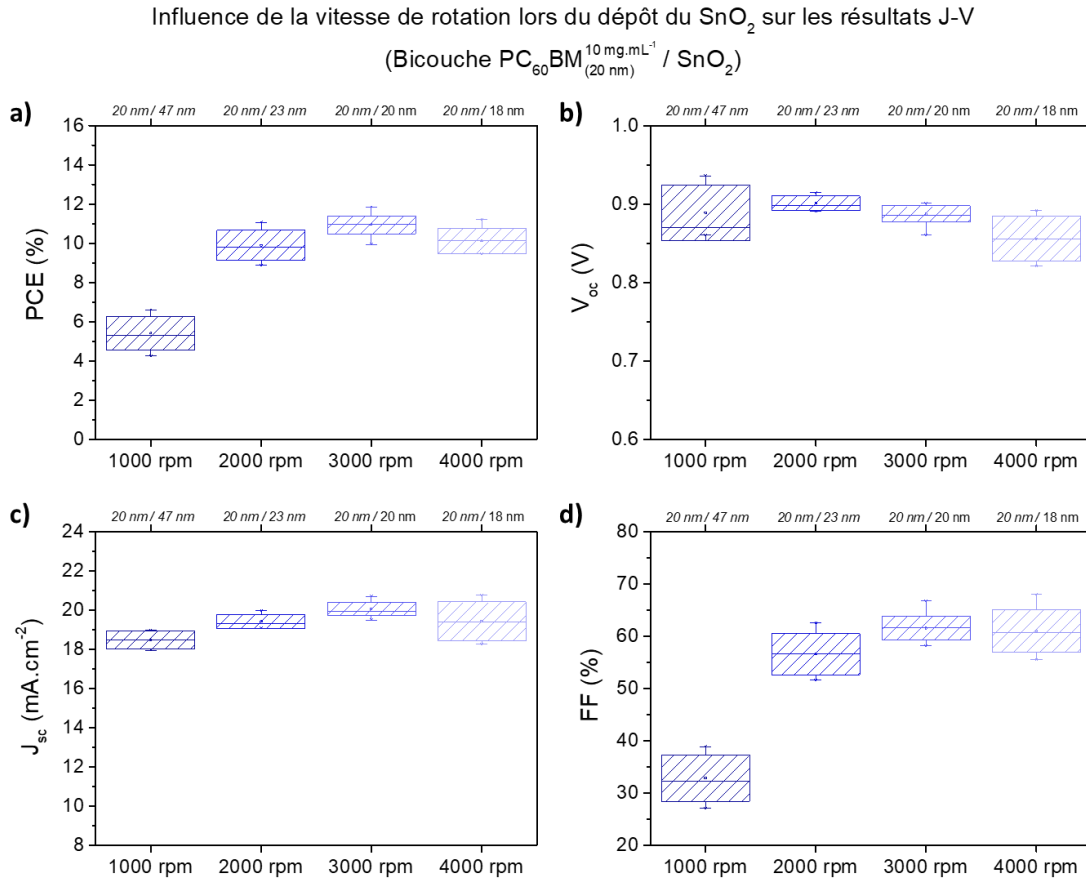


Figure 98 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34\text{ cm}^2$) réalisés avec la bicouche $\text{PC}_{60}\text{BM} / \text{SnO}_2$ (PC_{60}BM fixé à 10 mg.mL^{-1}) en fonction de la vitesse de rotation lors du dépôt du SnO_2 (enduction centrifuge dynamique) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 6 cellules au total pour les conditions à 1000, 2000 et 4000 rpm et de 15 cellules au total pour la condition à 3000 rpm. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

De plus, en considérant plus en détails les conditions à 2000, 3000 et 4000 rpm, il est possible de distinguer un optimum d'efficacité à 3000 rpm (voir **Figure 98a**), avec en moyenne un PCE de $10,9 \pm 0,5\%$ contre en moyenne $9,9 \pm 0,8\%$ et $10,1 \pm 0,6\%$ pour, respectivement, 2000 et 4000 rpm. Comme le montre le **Tableau 17** et les **Figures 98b** et **978d**, cet optimum résulte d'un compromis entre le FF (principalement), qui tend à augmenter et se stabiliser, et la V_{oc} , qui tend à l'inverse à diminuer, à mesure que la vitesse de rotation augmente. Ainsi, c'est donc une épaisseur

en PC₆₀BM de 20 nm (*i.e.* 10 mg.mL⁻¹) combinée à une épaisseur de nanoparticules de SnO₂ de 20 nm (*i.e.* 3000 rpm) qui ont été retenues avec cette étude d'optimisation de l'interface de type N afin de poursuivre la suite de ces travaux de thèse.

Tableau 17 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 98**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Vitesse de rotation	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{oc} (Ω.cm ²)	R _{sc} (Ω.cm ²)
1000 rpm (47 nm)	0,889 ± 0,036 (0,936)	18,5 ± 0,5 (18,1)	32,9 ± 4,4 (38,9)	5,4 ± 0,8 (6,6)	41,69 ± 16,25 (23,73)	39,5 ± 8,9 (28,7)	116 ± 46 (175)
2000 rpm (23 nm)	0,901 ± 0,009 (0,911)	19,4 ± 0,4 (19,4)	56,6 ± 3,9 (62,6)	9,9 ± 0,8 (11,1)	6,35 ± 1,29 (5,00)	11,3 ± 2,1 (8,8)	362 ± 40 (418)
3000 rpm (20 nm)	0,887 ± 0,010 (0,892)	20,1 ± 0,3 (19,9)	61,5 ± 2,3 (66,7)	10,9 ± 0,5 (11,8)	3,59 ± 0,63 (3,43)	9,0 ± 2,4 (6,2)	317 ± 60 (460)
4000 rpm (18 nm)	0,856 ± 0,028 (0,880)	19,4 ± 1,0 (20,7)	60,9 ± 4,1 (61,5)	10,1 ± 0,6 (11,2)	3,49 ± 0,23 (3,38)	9,9 ± 1,6 (10,1)	284 ± 53 (287)

B.1.2.3. Comparaison : bicouches optimisées et monocouches correspondantes

Dans cette section, nous allons comparer les interfaces de type N issues de ce travail d'optimisation, *i.e.* la condition initiale (PC₆₀BM [36] / BCP [6]), intermédiaire (PC₆₀BM [20] / BCP [6]) et optimisée (PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20]), où les valeurs entre crochets correspondent aux épaisseurs relatives aux couches en question (en nm). Les monocouches suivantes, PC₆₀BM [20], SnO₂ [20] et BCP [6] viennent également compléter cette comparaison. Leurs propriétés optiques en transmittance sont regroupées en **Figure 99a** et les pertes optiques respectives en équivalent électrique sont rassemblées en **Figure 99b**. Il est donc clair que la bicouche optimisée conduit à un gain optique (de l'ordre de 30 % relatif d'après les calculs sur la gamme d'absorption de la pérovskite) comparé à la bicouche initiale. Comme le mettent en évidence les pertes optiques correspondant aux différentes monocouches considérées (plus faibles avec le SnO₂ et la BCP que le PC₆₀BM ; voir **Figure 99b**), ce sont en effet les propriétés d'absorption du PC₆₀BM qui dictent et limitent la transparence de cette interface de type N, en accord avec les observations rapportées dans la littérature [78], [293].

De plus, en comparant avec une couche de PTAA analogue à ce qui peut être réalisé au laboratoire dans le cas de la structure de type N-I-P, c'est-à-dire avec une épaisseur d'environ 90 nm, la bicouche optimisée se révèle également un plus transparente (avec 18 % relatif dans la gamme d'absorption de la pérovskite). La bicouche PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] apparaît donc optiquement plus intéressante pour une application en dispositif ST, notamment dans le but d'éclairer du côté de cette interface. Pour évaluer précisément la part des pertes qui relève des réflexions et celle de l'absorption parasite pour un système PV donné, il conviendrait d'employer des outils adaptés de modélisation optique (sous réserve de connaître avec fiabilité l'ensemble des indices n et k des couches ainsi que de leurs épaisseurs, voire même leur topographie).

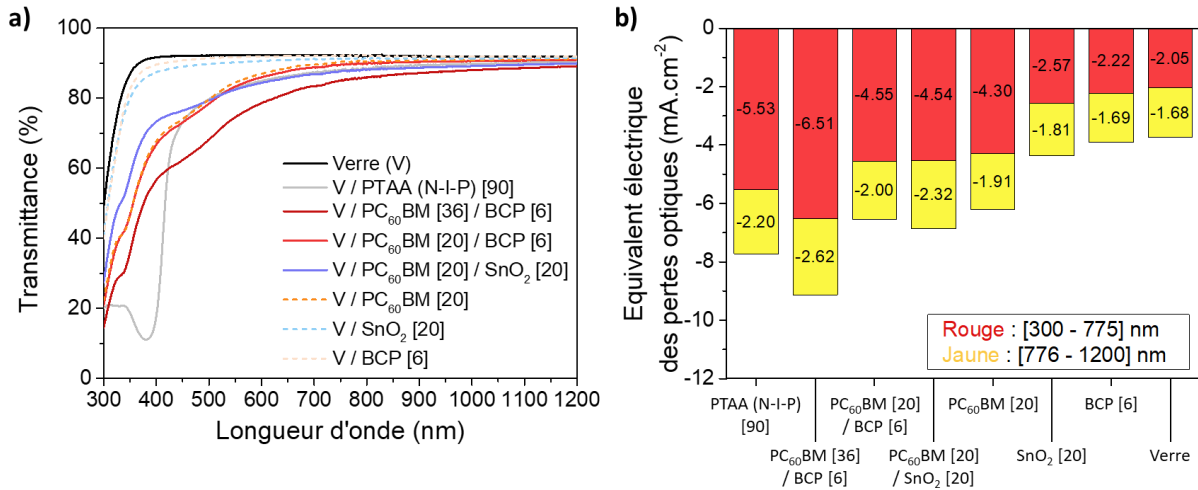


Figure 99 : (a) Spectres en transmittance et (b) équivalents électriques des pertes optiques respectifs des bicouches remarquables déterminées lors du précédent travail d'optimisation de l'interface de type N complétés par ceux des monocouches de PC₆₀BM, SnO₂, BCP et PTAA (cette dernière dans le but de comparer avec la structure de type N-I-P). Le cas du verre est également présent pour préciser l'ordre de grandeur de sa contribution dans les pertes optiques par rapport aux autres conditions.

Concernant les cellules solaires élaborées avec ces trois mêmes bicouches, les résultats issus des mesures J-V ont été regroupés en **Figure 100**. Les résultats relatifs aux cellules PV constituées d'un monocouche pour l'interface de type N, reprenant les conditions de la bicouche optimale (*i.e.* PC₆₀BM [20] et SnO₂ [20]), sont également ajoutés à la **Figure 100** pour comparaison.

Ainsi, il est clair que l'efficacité des bicouches étudiées ici l'emporte sur celle des monocouches (voir **Figure 100a**). Les paramètres PV les plus impactés sont la V_{oc} et le FF (voir **Figure 100b** et **100d**), la J_{sc} étant quasiment du même ordre de grandeur (voir **Figure 100c**). Il y a donc une synergie positive en combinant le PC₆₀BM et le SnO₂ qui permet d'accéder à des efficacités plus élevées en cellules PV, d'où l'intérêt des bicouches considérées et en particulier la bicouche PC₆₀BM / SnO₂.

Par ailleurs, il est possible de noter que la condition SnO₂ [20] est plus performante que la condition PC₆₀BM [20], avec l'ensemble des paramètres PV effectivement supérieurs (voir **Figure 100**). Cette observation concorde donc avec les tendances obtenues dans le cas de la pérovskite MAPbI₃{Cl} en **p. 177**.

Dans le cas des trois bicouches considérées dans cette section de chapitre, si les performances PV sont équivalentes lors de la diminution de l'épaisseur de PC₆₀BM de moitié (avec la BCP), les variations sont un peu plus notables lorsque la BCP est remplacée par le SnO₂. En effet, un écart d'environ 1 % absolu en moyenne sépare ces deux conditions (voir **Figure 100a**), avec un PCE de 10,9 ± 0,5 % et de 12,1 ± 0,6 %, pour, respectivement, PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] et PC₆₀BM [20] / BCP [6]. Cela résulte principalement d'une différence de FF qui est plus faible d'environ 10 % absolus (61,5 ± 2,3 % vs 72,2 ± 5,4 %). Bien que cette tendance soit corrélée à une nature un peu

plus résistive de la couche de nanoparticules de SnO_2 , impactant ainsi la R_s et la R_{oc} , il semblerait que ce soit davantage la R_{sc} qui limite le FF qui est clairement plus faible avec le SnO_2 comparé avec la BCP (voir **Tableaux 16** et **17**). Ceci pourrait potentiellement provenir de la nature non compacte de la couche de nanoparticule de SnO_2 (un procédé plus conforme comme l'ALD pourrait être bénéfique dans le cas présent). La J_{sc} apparaît quant à elle légèrement meilleure, mais cela reste peu significatif (voir **Figure 100c**). La V_{oc} en revanche est en moyenne plus élevée d'environ 30 mV (voir **Figure 100b** et **Tableaux 16** et **17**) de sorte que le gain en V_{oc} compense une partie de la baisse de FF.

Comparaison entre les bicouches et les monocouches

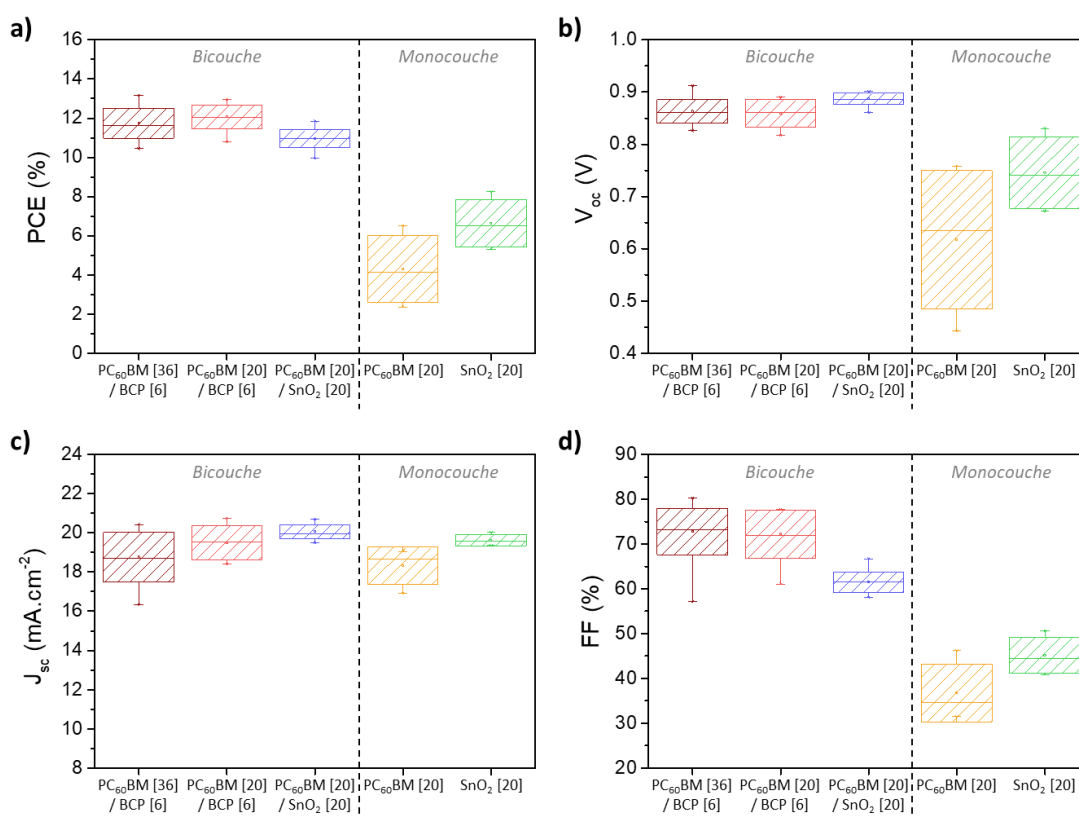


Figure 100 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) élaborés avec les bicouches PC₆₀BM [36] / BCP [6], PC₆₀BM [20] / BCP [6] et PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] et les monocouches PC₆₀BM [20] et SnO₂ [20]. Ces résultats ont été obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient respectivement sur un nombre de 33, 10, 15, 4 et 4 cellules au total. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Des conditions supplémentaires ont également été investiguées en employant la bicouche suivante : PC₆₀BM [10] / SnO₂ (*i.e.* avec $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de PC₆₀BM). Ce choix a été effectué dans le but de savoir si la nature du SnO₂ pourraient compenser une faible épaisseur de la couche de PC₆₀BM, ce qui permettrait de gagner considérablement en transmittance (voir **Figure 93c**). Cela permet aussi d'aller plus loin dans la comparaison et la compréhension de l'efficacité de ces bicouches. Les résultats des mesures J-V correspondants sont présentés en **Figure 101**.

D'après ces résultats, une baisse de 1,2 % absolus en moyenne pour le PCE est observée entre la bicouche PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] et la bicouche PC₆₀BM [10] / SnO₂ [20] (voir **Figure 101a**), indiquant que l'amélioration de la transmittance de cette interface se fait au détriment des performances PV. En effet, la **Figure 101d** montre une perte significative de plus de 5 % absolus pour le FF (la J_{sc} étant équivalente d'une condition à une autre ; voir **Figure 101c**). De plus, quel que soit la variation de la vitesse de rotation employée pour déposer le SnO₂ sur le PC₆₀BM (entre 2000 et 4000 rpm), les paramètres PV demeurent inchangés (voir **Figure 101**). Cela met donc en évidence que l'extraction des porteurs de charges en particulier est insuffisante avec 10 nm de PC₆₀BM et ce, en dépit des ~20 nm de SnO₂ qui complètent l'interface et qui agissent pourtant également en tant qu'ETL. Par conséquent, la couche de PC₆₀BM agit comme le paramètre limitant dans l'efficacité des cellules solaires, et ses capacités d'extraction des électrons [189] s'avèrent donc indispensables.

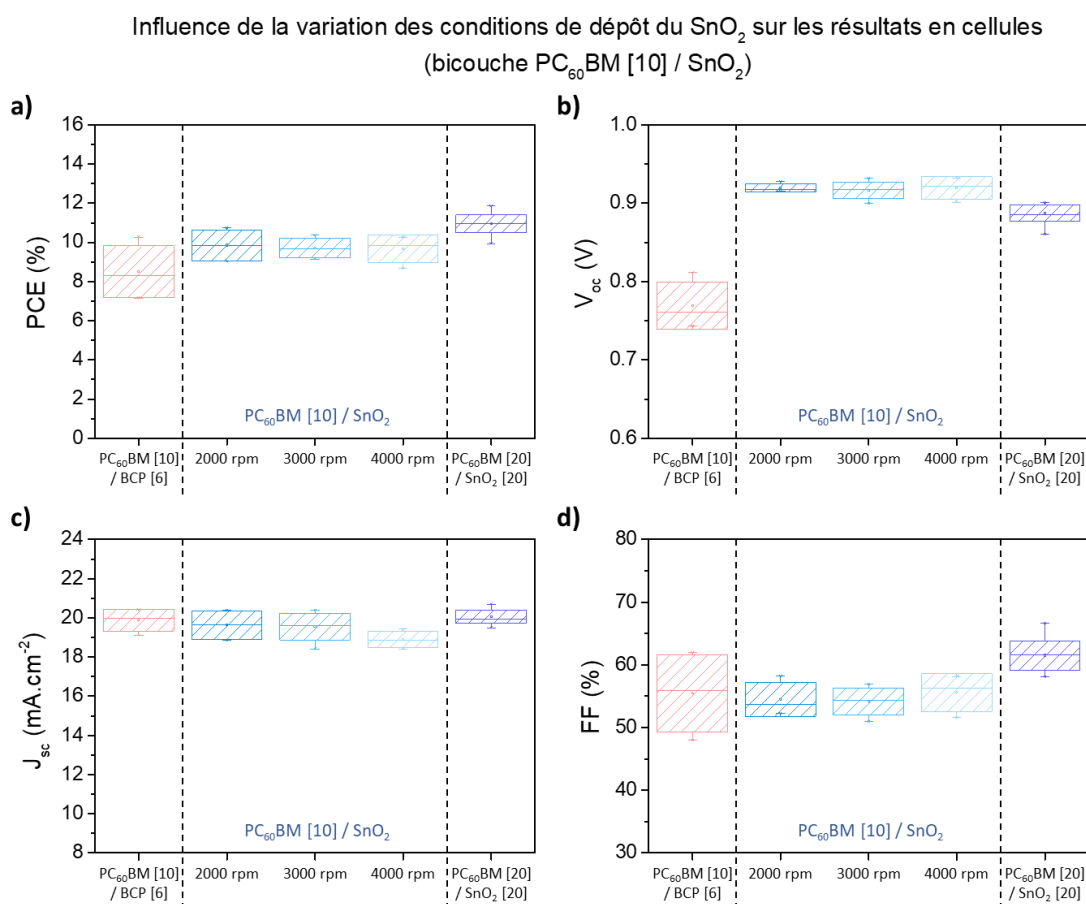


Figure 101 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc}, (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) élaborés avec la bicouche PC₆₀BM [10] / SnO₂ [20] en fonction de la vitesse de rotation utilisée lors du dépôt du SnO₂ par enduction centrifuge dynamique (les bicouches PC₆₀BM [10] / BCP [6] et PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] ont été rajoutées pour comparaison). Ces résultats ont été obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 4 cellules au total pour les conditions à 2000 et 4000 rpm et de 8 cellules au total pour la condition à 3000 rpm. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

En outre, il semblerait que plus la couche de PC₆₀BM est fine, plus la V_{oc} est élevée avec l'emploi du SnO₂. Il est en effet possible de noter que les valeurs de V_{oc} sont plus importantes d'environ 30 mV en passant de 20 à 10 nm de PC₆₀BM, comme le montre la **Figure 101b**. La V_{oc} apparaît d'ailleurs supérieure lorsque la SnO₂ substitue la BCP (voir **Figure 100b** et **101b**). Comme constaté avec l'étude portant sur la pérovskite MAPbI₃{Cl} (voir p. 95), ceci peut alors avoir comme origine un phénomène de passivation octroyé par l'agent dispersant présent au sein de la solution commerciale de SnO₂. Pour conforter cette hypothèse, des caractérisations de PL (voir **Figure 102**) ont été effectuées en fonction de l'épaisseur de PC₆₀BM ainsi qu'en fonction de la présence ou non de SnO₂.

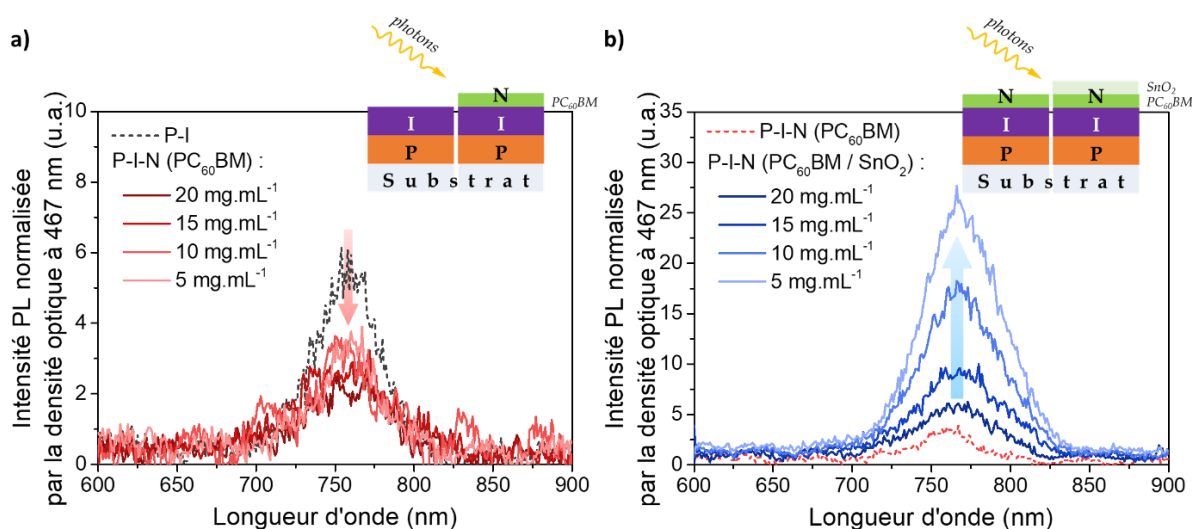


Figure 102 : Spectres PL normalisés par la densité optique à 467 nm (longueur d'onde d'excitation) des échantillons pérovskites (en demi-cellule) entre avant et après (a) dépôt de PC₆₀BM sur la pérovskite en fonction de l'épaisseur en PC₆₀BM ; et entre avant et après (b) dépôt de SnO₂ sur le PC₆₀BM toujours en fonction de l'épaisseur en PC₆₀BM. Un schéma accompagne chaque graphe afin de mieux apprécier les différences entre les différentes conditions caractérisées.

Bien que les intensités de PL soient relativement faibles dans le cas présent, la **Figure 102a** montre que l'ajout de la couche de PC₆₀BM diminue le pic de PL, correspondant à un comportement standard. L'amplitude de cette diminution semble équivalente d'une concentration en PC₆₀BM à l'autre. En revanche, la **Figure 102b** révèle qu'après dépôt du SnO₂ (20 nm), l'intensité de la PL augmente d'autant plus que l'épaisseur de PC₆₀BM est faible. Cela suggère que les éléments au sein de la dispersion de SnO₂ réussissent à interagir avec la pérovskite et ce, en traversant la couche de PC₆₀BM. Cette interaction est donc facilitée quand l'épaisseur de cette dernière diminue. Par conséquent, cela supporte notre interprétation précédente, à savoir qu'un phénomène de passivation aurait lieu et serait soutenu par l'agent dispersant grâce à ses fonctionnalités amides notamment (voir **Figure 32**). Un tel phénomène serait donc même susceptible de survenir en dépit d'une couche intermédiaire, dans la mesure où cette dernière le permet (une couche de fullerène peut être plus facilement traversée qu'un oxyde compact par exemple) et est relativement mince.

B.1.2.4. Stabilité des dispositifs pérovskites avec les bicouches optimisées

D'après les résultats qui précèdent, il a pu être montré que la bicouche PC₆₀BM / SnO₂ s'avère légèrement moins efficace que la bicouche PC₆₀BM / BCP. En revanche, il a été possible de constater que l'utilisation du SnO₂ à la place de la BCP permettait d'être drastiquement plus stable dans le temps. Ceci est en effet présenté en **Figure 103** avec le suivi après 1600 h de stockage en boîte à gants (dans le noir, sous atmosphère inerte et à température ambiante) des dispositifs pérovskites précédents, c'est-à-dire élaborés avec les bicouches PC₆₀BM [36] / BCP [6], PC₆₀BM [20] / BCP [6] et PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20]. Ces résultats indiquent clairement que la stabilité intrinsèque de la bicouche PC₆₀BM / BCP est bien moindre que son homologue PC₆₀BM / SnO₂ qui, à l'inverse, ne se dégrade pas spontanément. Tandis que cette dernière conserve effectivement des paramètres J-V identiques entre t_{0h} et t_{1600h}, la bicouche PC₆₀BM / BCP se voit avoir une forte baisse en V_{oc} (voir **Figure 103b**) ainsi qu'en FF (voir **Figure 103d**), ce qui a pour résultat d'abaisser son PCE de moitié (voir **Figure 103a**). Sur le long terme, il est donc préférable d'employer le SnO₂.

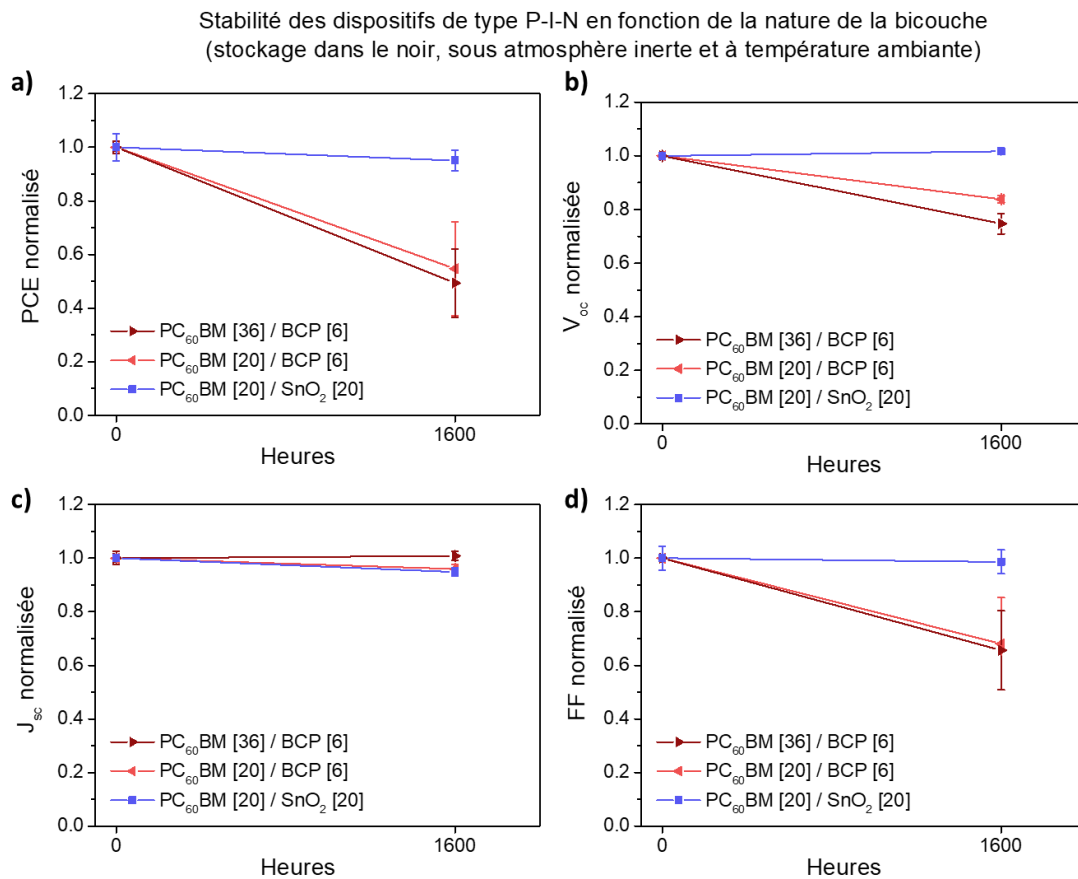


Figure 103 : Variations du (a) PCE, (b) V_{oc}, (c) J_{sc} et (d) FF normalisés en fonction du temps de stockage dans le noir, sous atmosphère inerte et à température ambiante pour des dispositifs pérovskites réalisés avec les bicouches remarquables déterminées lors du travail d'optimisation.

B.1.3. Synthèse

Pour résumer ce début de partie **IV.B**, les travaux ont essentiellement porté sur l'optimisation de l'interface de type N dans le cadre de la structure de type P-I-N avec la pérovskite mixte. Cette étude avait pour objectif la mise au point d'une interface de type N appropriée pour permettre l'intégration d'une ETC en ITO dans le but de confectionner des dispositifs pérovskites ST. L'utilisation du SnO₂ sous forme de nanoparticules est justement tolérante vis-à-vis d'une telle intégration (voir **p. 181**). L'optimisation menée, à la fois d'un point de vue optique (transparence) et dispositif (performance et stabilité), a conduit à la détermination de conditions optimales pour l'élaboration d'une interface de type N sous la forme d'une bicouche constituée de PC₆₀BM et de SnO₂. D'après cette étude, les optimums sont atteints avec une couche de PC₆₀BM de 20 nm d'épaisseur (*via* la concentration de la solution en question, avec 10 mg.mL⁻¹) combiné à une couche de SnO₂ de 20 nm d'épaisseur également (*via* la vitesse de rotation lors de l'enduction centrifuge, avec 3000 rpm). Un affinement pourrait être poursuivi mais résulterait en des améliorations relativement faibles. Il serait néanmoins à réaliser avec l'aide d'outils de modélisation (optique et électrique) une fois la confection des cellules ST finalisée et maîtrisée. Les conditions déterminées ici donnent donc un ordre de grandeur des conditions à employer pour obtenir une interface de type N efficace, qui serait en outre applicable sur divers systèmes PV employant des HTL différents, notamment.

Par conséquent, le système PV qui est envisagé afin de réaliser des dispositifs pérovskites dans la configuration ST comporte cette interface de type N optimisée. Et concernant l'HTL ainsi que les conditions d'élaboration de la couche pérovskite sur celui-ci, il s'agit de reprendre ce qui a été investigué en fin de **Chapitre III** (voir **p. 130-165**), à savoir le TFB et un « TEA & TSAR » de 35 s & 20 min (recuit thermique de 1 h à 80 °C), sans oublier la concentration en pérovskite qui est dorénavant de 1,15 mol.L⁻¹.

B.2. Intégration de l'électrode transparente conductrice

De la même manière que dans le cadre de la pérovskite simple cation, nous allons mettre en œuvre des dispositifs ST *via* l'implémentation d'une ETC entre l'interface de type N et l'électrode métallique. Il s'agit également de l'ITO, déposé par pulvérisation cathodique à température ambiante. Dans le cadre de cette étude avec la pérovskite mixte FACsPbIBr, deux recettes d'ITO ont été utilisées : la recette A, déjà introduite en **p. 179**, et la recette B. Cette nouvelle recette a été préalablement optimisée par le LMPO (en transmittance et en conductivité) pour être appliquée en particulier à des dispositifs PV dans la structure de type N-I-P développés avec cette même pérovskite FACsPbIBr. Les caractéristiques de ces recettes et les propriétés des couches d'ITO qui en résultent sont synthétisées dans la section qui suit (voir **p. 211**).

Ainsi, deux couches d'ITO différentes ont été investiguées afin de confectionner des cellules pérovskites ST dans la structure de type P-I-N, et dont l'empilement retenu est celui qui a été développé tout au long de ces travaux de thèse. Le schéma de cet empilement de référence, « PIN-O » (configuration opaque), est rappelé en **Figure 104a** et, respectivement, comprend donc le TFB et la bicouche PC₆₀BM / SnO₂ comme interfaces de type P et N. Concernant les conditions d'élaboration de la couche pérovskite, les conditions optimales définies en fin de **Chapitre III (p. 164)** seront ici utilisées, à savoir un « TEA & TSAR » de 35 s & 20 min, un recuit thermique de 1 h à 80 °C et une concentration en pérovskite de 1,15 mol.L⁻¹.

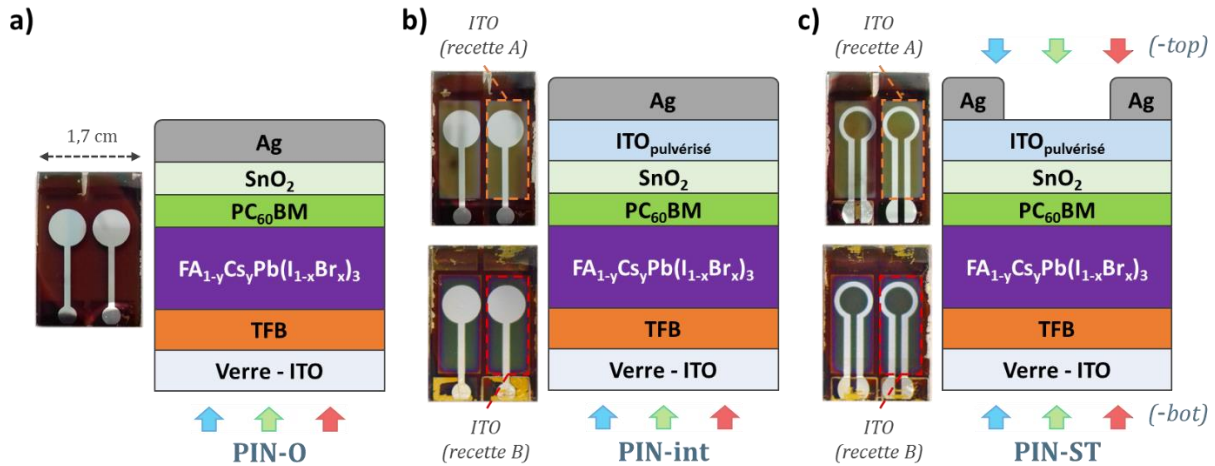


Figure 104 : Schéma des empilements (plus une photo) des dispositifs pérovskites dans la structure de type P-I-N représentant les trois configurations élaborées possibles : (a) configuration opaque (nommés « PIN-O »), (b) configuration intermédiaire (nommés « PIN-int ») et (c) configuration semi-transparente (nommés « PIN-ST »). Dans ce dernier cas, deux sens d'illuminations sont possibles : « -bot » et « -top » pour, respectivement, une illumination côté verre et côté ITO [pulvérisé]. Deux photos sont fournies avec les configurations comprenant l'ITO afin de représenter le visuel des cellules en fonction des deux recettes d'ITO utilisées.

Deux autres empilements peuvent être observés en **Figures 104b** et **104c** et illustrent respectivement la configuration intermédiaire « PIN-int » et semi-transparente « PIN-ST ». La configuration intermédiaire permet d'évaluer la compatibilité de l'intégration de ces deux ITO (recette A et B), en conservant une métallisation opaque, et dont les résultats seront premièrement présentés dans cette sous-partie. Enfin, nous terminerons sur la configuration ST qui permet quant à elle d'étudier concrètement les dispositifs ST, avec une métallisation ajourée, en particulier en fonction du sens de l'illumination (côté verre « -bot » et côté ITO « -top » ; voir **Figure 104c**).

En raison des variations de la surface active entre sans (0,34 cm²) et avec ITO pulvérisé (0,91 cm²), ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination, et afin de pouvoir comparer les J_{sc} obtenues dans une configuration à une autre, nous avons également fait usage du masque J-V, dont l'ouverture circulaire représente une surface de 0,131 cm² (voir **Annexe F**).

B.2.1. Recettes et propriétés des couches d'ITO employées

Avant de commencer l'évaluation de la compatibilité de l'intégration d'ITO sur ces dispositifs pérovskites, nous allons brièvement présenter les caractéristiques des recettes A et B employées ainsi que les propriétés des couches d'ITO qui en résultent.

Le **Tableau 18** regroupe les conditions de dépôt des recettes A et B. Outre des débits d'argon et d'oxygène différents, il est particulièrement notable que la recette B fait usage d'une durée du dépôt plus longue à une puissance plus faible que la recette A. De sorte qu'il en résulte une épaisseur d'ITO d'environ 190 nm avec la recette B contre environ 100 nm avec la recette A. La résistance carrée est quant à elle, respectivement, de l'ordre de $35 \Omega/\square$ et de $50 \Omega/\square$. L'ITO de la recette B s'avère donc électriquement plus conducteur que l'ITO de la recette A. La résistance carrée étant divisée par 1,4 alors que l'épaisseur est 1,9 fois plus grande suggère une qualité d'ITO (cristalline et/ou densité) moindre pour une même unité de volume d'ITO.

Tableau 18 : Conditions de dépôts des ITO pulvérisés à température ambiante pour les recettes A et B (pour des raisons de confidentialité, seules des valeurs relatives et approximatives sont précisées).

ITO	Puissance (W)	Vitesse du porteur (mm.s ⁻¹)	Ratio des débits Ar/O ₂ (-)
Recette A	> 2000	> 3,0	57,1
Recette B	< 2000	< 3,0	63,0

D'ailleurs, les diffractogrammes de ces couches d'ITO (déposées sur verre), présentées en **Figure 105a**, indiquent des propriétés structurales un peu différentes entre ces deux ITO. Du fait d'un dépôt à basse température, une bosse amorphe est principalement observée et semble en effet davantage dédoublée dans le cas de l'ITO issu de la recette B. Un faible pic de diffraction peut tout de même être distingué vers $30,5^\circ$ en 2θ avec ces deux recettes (voir **Figure 105a**).

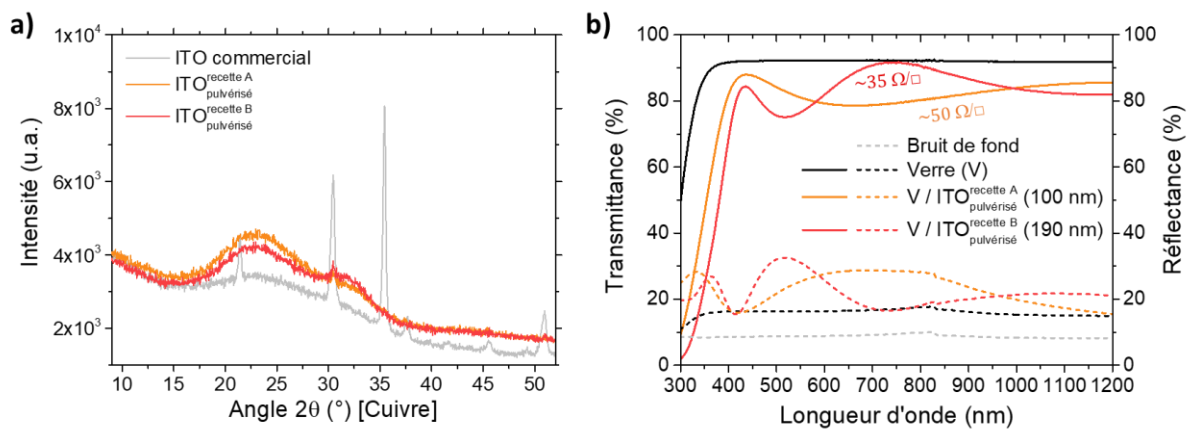


Figure 105 : (a) Diffractogrammes et (b) spectres en transmittance (trait plein) et en réflectance (trait en pointillé) des ITO pulvérisés à basse température utilisant les recettes A (orange) et B (rouge).

En ce qui concerne leurs transmittances et réflectances, regroupées en **Figure 105b**, les deux ITO atteignent plus de 80 % de transmittance en moyenne (verre compris) entre 400 et 1200 nm. Toutefois, leurs épaisseurs différentes modifient les interférences optiques affectant ainsi leurs réflectances. La recette A conduit à un maximum en réflectance dans la gamme entre 600 et 800 nm tandis qu'il s'agit d'un minimum dans le cas de la recette B (entre 700 et 800 nm). Cette dernière recette conduit en revanche à davantage de réflexions pour les très grandes longueurs d'onde (> 1000 nm) ainsi que pour les plus petites (vers 500 nm).

B.2.2. Compatibilité en dispositifs opaques de type P-I-N

Nous allons tout d'abord présenter les résultats relatifs à la compatibilité de ces deux recettes d'ITO vis-à-vis des dispositifs pérovskites en comparant les cellules PIN-O et PIN-int (voir **Figures 104a** et **104b**). Ces résultats portent dans un premier temps sur les performances obtenues en cellules PV mesurées juste après la fin de leur élaboration, *i.e.* à t_{0h} , et après quelques centaines d'heures de stockage (en boîte à gants), *i.e.* à t_{100h} et t_{450h} . Et dans un second temps, nous présenterons des caractérisations complémentaires (propriétés structurales et spectrales) effectuées sur des échantillons sans métallisation afin de comprendre et de corrélérer l'ensemble des résultats obtenus.

B.2.2.1. Caractérisations J-V et influence de la recette d'ITO

B.2.2.1.1. Résultats à t_{0h}

Les courbes J-V typiques correspondant aux dispositifs PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B) (pour les recettes A et B) sont rassemblées en **Figure 106a** dans le cas d'un balayage en tension dans le sens décroissant (« s-d »). L'indice d'hystérèse (voir équation (12)) relatif à ces trois types de cellules est synthétisé en **Figure 106b** (avec les courbes détaillées en **Figures 106c**, **106d** et **106e**). La synthèse des moyennes issues des acquisitions J-V correspondants à ces trois conditions est illustrée en **Figure 107** et regroupée dans le **Tableau 19**.

Deux tendances sont ici clairement visibles entre les deux recettes d'ITO utilisées. La recette A conduit en effet à des cellules PIN-int qui possèdent un comportement J-V similaire aux cellules de référence (PIN-O), tandis que la recette B engendre des cellules avec un comportement J-V bien plus médiocre et qui souffrent d'une hystérèse beaucoup plus prononcée. Ainsi, des efficacités équivalentes sont obtenues entre les cellules PIN-O et PIN-int (A) (voir **Figure 107a** et **Tableau 19**) avec, respectivement, un PCE à $12,8 \pm 1,0$ % et à $13,0 \pm 0,7$ % en moyenne. Alors que les cellules PIN-int (B) atteignent des efficacités moitiés moindres avec $6,4 \pm 1,1$ % en moyenne. Par conséquent, bien que les deux ITO soient déposés à basse température, ils

engendrent des résultats très différents, où la recette B apparaît comme délétère vis-à-vis de ces dispositifs pérovskites, contrairement à la recette A qui permet de maintenir les performances en cellules.

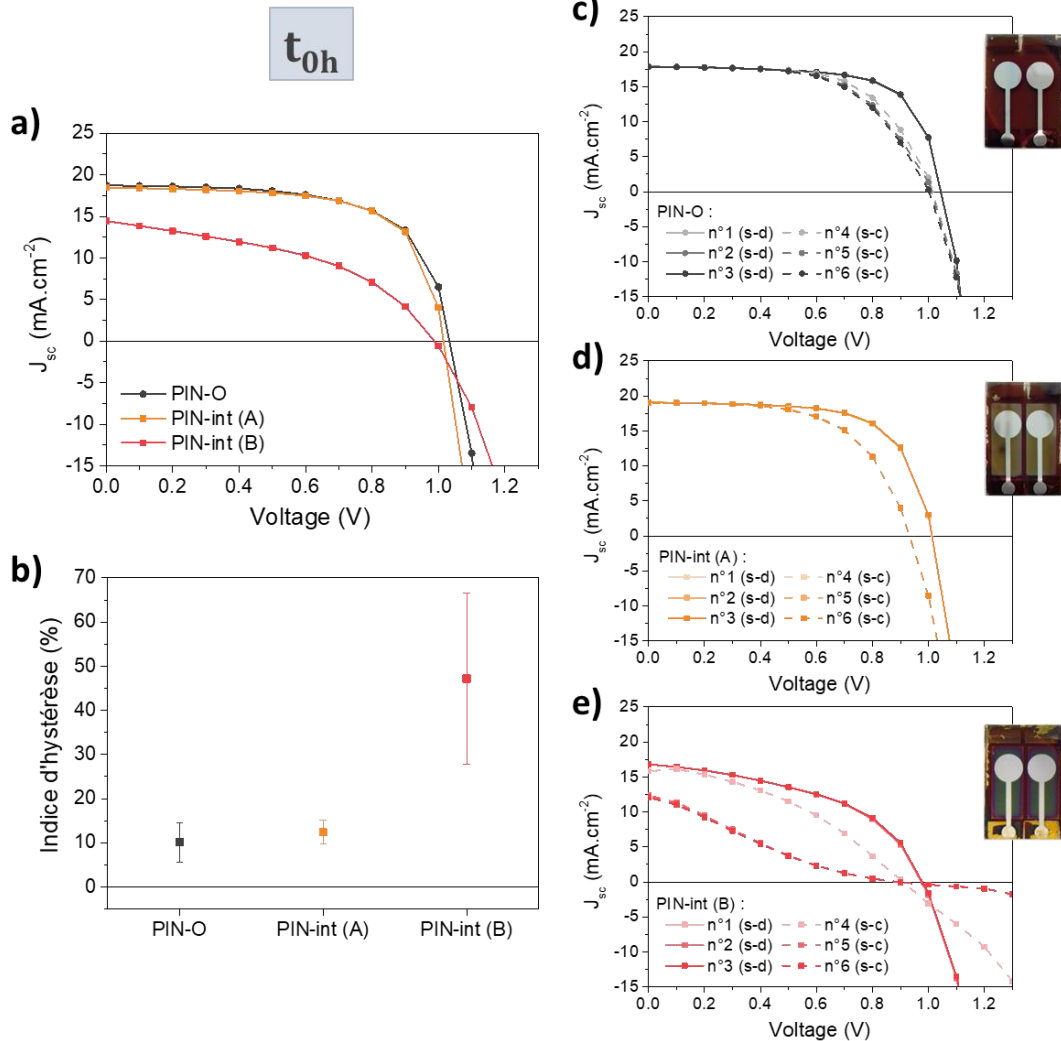


Figure 106 : (a) Courbes J-V à t_{0h} typiques des dispositifs pérovskites (surface active de 0,131 cm²) PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B), et obtenues avec balayage en tension dans le sens décroissant ; (b) indice d'hystérèse relatif à ces types de dispositif ; et (c, d, e) six courbes J-V mesurées successivement de n°1 à n°6 avec 1 min d'intervalle pour, respectivement, les cellules PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B) (les trois premières courbes étant dans le sens décroissant en trait plein et les trois dernières dans le sens croissant en trait en pointillé).

En particulier, c'est le FF qui est le plus impacté (voir **Figure 107d**), suivi de la J_{sc} (voir **Figure 107c**). Cette importante chute de FF de près de 25 % absolus en moyenne (voir **Tableau 19**) et le comportement en contre-diode en sens croissant (voir **Figure 106e**) suggèrent une problématique importante dans la qualité du transport (voir R_s et R_{oc} en **Tableau 19**) et notamment du transfert ainsi que de la collecte des porteurs de charge aux interfaces du système PV. Cela soulève donc une problématique d'interfaces dans le cas de l'ITO de la recette B, et *a priori* aux voisinages de(s) l'interface(s) de la couche

d'ITO en question (sous réserve que les autres couches du système PV demeurent inchangées avec l'intégration d'ITO).

Compatibilité de l'intégration d'ITO (recettes A et B) en dispositifs PV
(Acquisitions J-V à t_{0h})

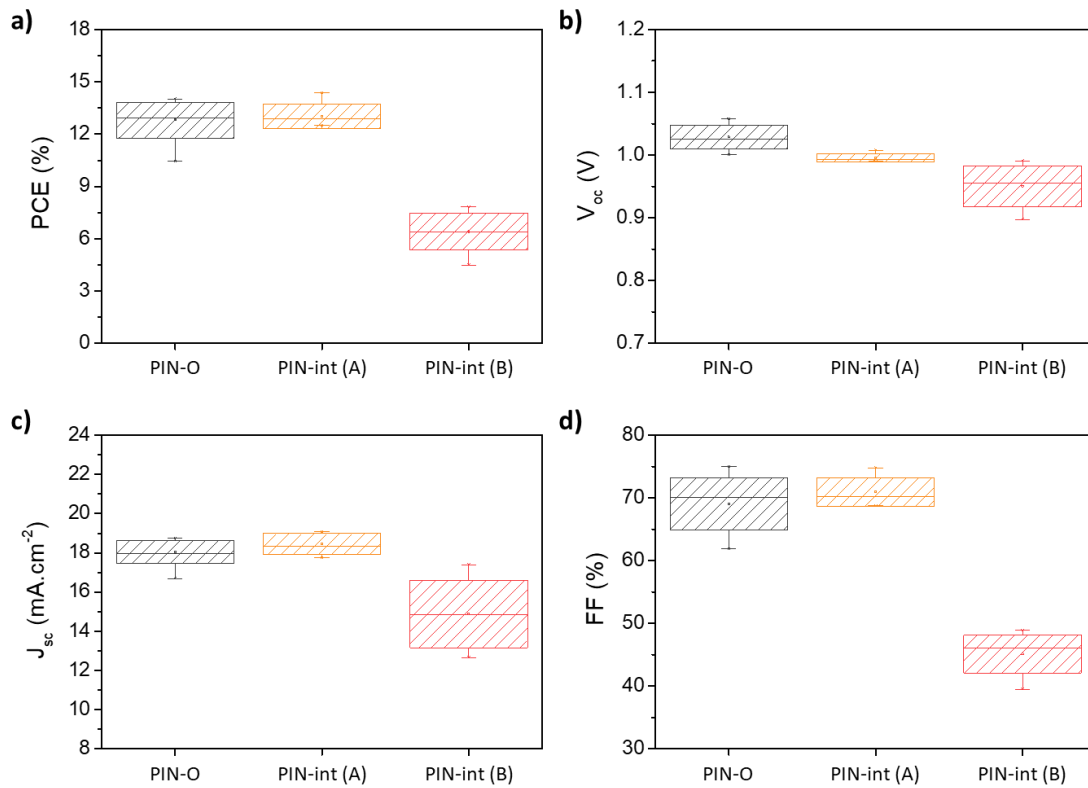


Figure 107 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B), et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 18 cellules au total pour les PIN-O, de 8 cellules au total pour les PIN-int (A) et de 14 cellules au total pour les PIN-int (B). L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication et mesuré à t_{0h} .

Tableau 19 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 107**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs (t_{0h})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
PIN-O	$1,029 \pm 0,019$ (1,041)	$18,0 \pm 0,6$ (18,0)	$69,0 \pm 4,2$ (75,0)	$12,8 \pm 1,0$ (14,0)	$1,05 \pm 0,08$ (1,00)	$7,9 \pm 0,8$ (7,5)	1631 ± 395 (1709)
PIN-int (recette A)	$0,996 \pm 0,007$ (1,008)	$18,4 \pm 0,5$ (19,1)	$70,9 \pm 2,3$ (74,8)	$13,0 \pm 0,7$ (14,4)	$1,26 \pm 0,05$ (1,27)	$5,6 \pm 0,3$ (5,7)	1452 ± 550 (2434)
PIN-int (recette B)	$0,950 \pm 0,033$ (0,979)	$14,9 \pm 1,7$ (16,4)	$45,1 \pm 48,9$ (3,0)	$6,4 \pm 1,1$ (7,8)	$3,01 \pm 1,43$ (2,26)	$23,3 \pm 6,9$ (18,0)	226 ± 52 (279)

Il est également possible d'observer quelques variations pour la V_{oc} entre sans et avec intégration d'ITO et ce, pour les deux recettes considérées (voir **Figure 107** et **Tableau 19**). Cependant, comme rencontré dans la première partie de ce chapitre (voir **p. 184**), ces variations de V_{oc} sont de nouveau liées à un artéfact de mesure engendré

par l'utilisation du masque J-V [426] qui induit un ombrage différent entre l'absence et la présence d'ITO pulvérisé. C'est d'ailleurs ce que met en évidence la **Figure 108** qui compare les V_{oc} expérimentales obtenues avec et sans ombrage dans le cas des cellules PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B). En effet, dès lors qu'il n'y a plus d'ombrage, les V_{oc} retrouvent leurs valeurs standards, soit environ 1,1 V quel que soit le type de configuration des dispositifs. Il n'y a donc pas un mauvais alignement des niveaux d'énergie et/ou de barrière énergétique qui seraient susceptibles d'abaisser la V_{oc} . Donc, de ce point de vue, les deux ITO sont compatibles avec notre système PV. Seules ses propriétés de transport/collecte des charges sont affectées par les conditions de dépôts de l'ITO avec la recette B.

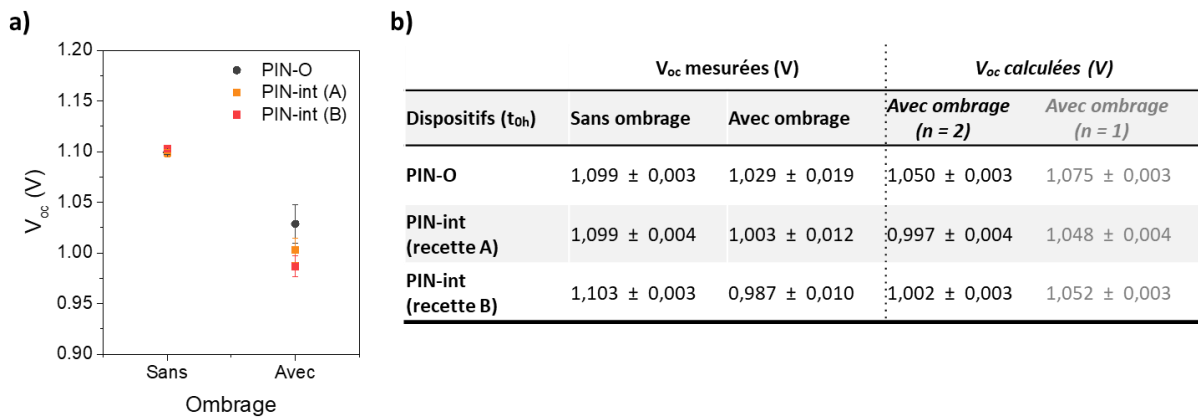


Figure 108 : (a) Variations de la V_{oc} expérimentale des dispositifs pérovskites PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B) en fonction de l'utilisation ou non du masque J-V ($0,131 \text{ cm}^2$); et (b) table des V_{oc} expérimentales correspondantes, ainsi que des V_{oc} calculées dans le cas de l'ombrage (masque J-V) à partir de l'équation (13) ($T = 303 \text{ K}$) (les valeurs expérimentales présentées ici diffèrent légèrement de celles du **Tableau 19** car les mesures J-V associées à cette étude a été réalisée sur un échantillonnage réduit).

Enfin, il est intéressant de noter que l'estimation des V_{oc} à partir de la V_{oc} expérimentale sans aucun ombrage et de l'équation (1), conduit à des valeurs calculées relativement proches de celles mesurées lorsque que le facteur d'idéalité de la diode vaut 2 (voir **Figure 108b**). C'est donc différent de ce qui avait été obtenu avec le cas de la pérovskite simple cation où le facteur d'idéalité vaut 1 (recombinaisons bande à bande, majoritairement). Dans le cas de la pérovskite mixte, cette information indique donc que d'autres mécanismes de recombinaison interviennent (*e.g.* les recombinaisons de surface et/ou Shockley-Read-Hall) [192]. De meilleures V_{oc} peuvent alors être potentiellement obtenues en limitant ces autres recombinaisons [116] (par passivation par exemple [212]).

B.2.2.1.2. Mûrissement spontané des dispositifs photovoltaïques et résultats après mûrissement

La **Figure 109** regroupe les résultats issus des acquisitions J-V effectuées à t_{0h} , t_{100h} et t_{450h} sur les mêmes cellules solaires précédentes. Une évolution positive des

performances PV des dispositifs PIN-int a ainsi pu être constatée en fonction du temps (stockage dans le noir, sous atmosphère inerte et à température ambiante).

Cette amélioration est en effet particulièrement prononcée dans le cas de l'ITO de la recette B avec un gain relatif de 77 % en PCE entre t_{0h} et t_{450h} qui résulte principalement de l'amélioration du FF (gain relatif de 40 % ; voir **Figure 109d**). La J_{sc} semble également augmenter avec le temps (gain relatif de 20 %) et en particulier lors des premiers jours de mûrissement (entre t_{0h} et t_{100h}), comme le montre la **Figure 109c**. L'amélioration de ces deux paramètres PV (FF et J_{sc}) est à relier avec l'évolution de l'indice d'hystérèse des cellules PIN-int (B) qui est illustré en **Figure 110**. Ce graphe met effectivement en évidence la disparition de la forte hystérèse observée à t_{0h} pour ce type de dispositif et ce, dès 100 h de mûrissement, ce qui concorde avec l'évolution des paramètres PV. Il semble donc que la problématique d'interface rencontrée à t_{0h} puisse se résorber spontanément avec le temps.

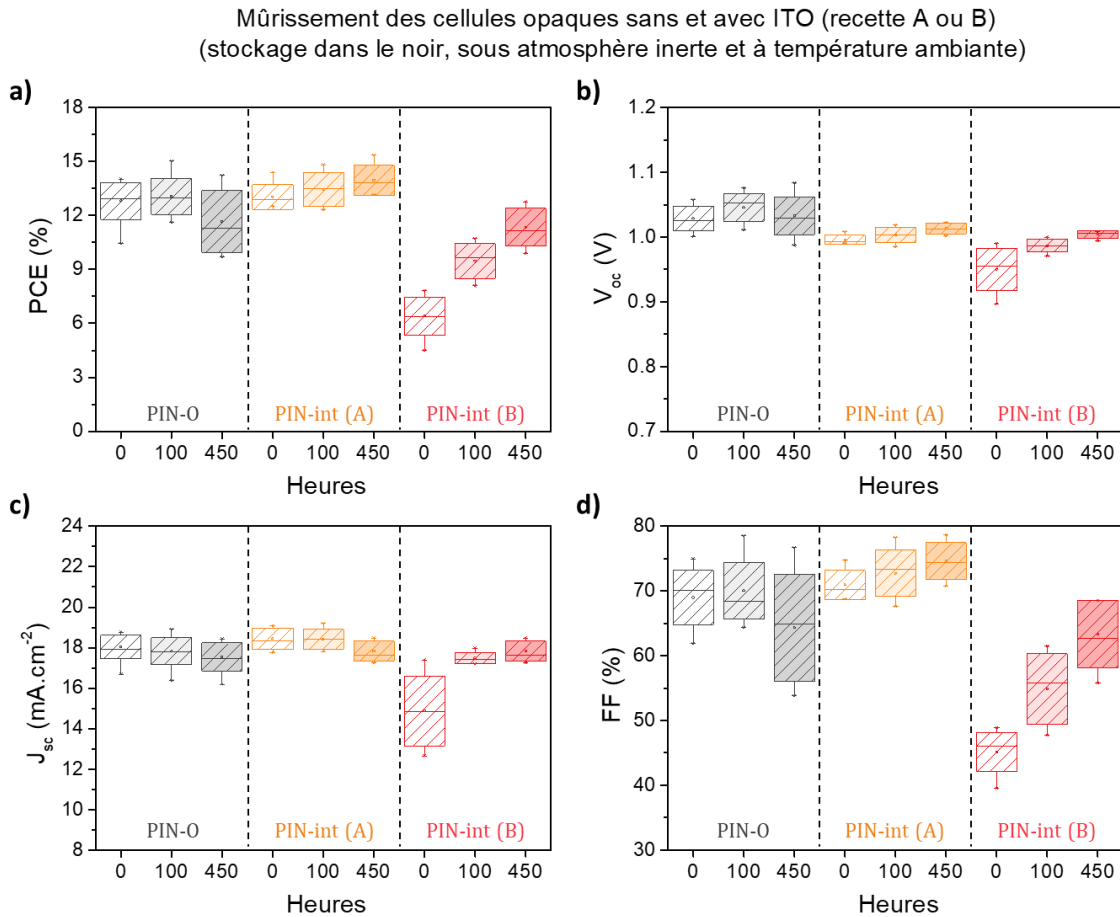


Figure 109 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B) en fonction du temps de stockage en boîte à gants (dans le noir, sous atmosphère inerte et à température ambiante). Ces résultats sont obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 18 cellules au total pour les PIN-O, de 8 cellules au total pour les PIN-int (A) et de 14 cellules au total pour les PIN-int (B). L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication et mesuré à t_{0h} , t_{100h} et t_{450h} .

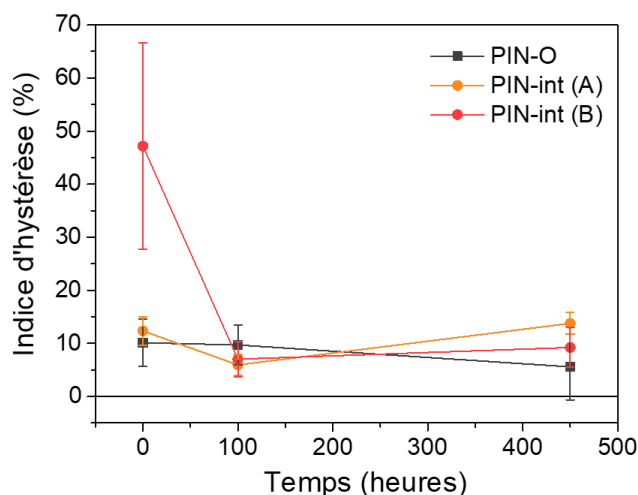


Figure 110 : Evolution de l'indice d'hystérèse lors du mûrissement pour les dispositifs pérovskites PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B).

Les dispositifs PIN-int (A) sont également sujets à une amélioration de l'efficacité (gain relatif en PCE de 7 %) mais avec une amplitude beaucoup plus faible par rapport à l'ITO de la recette B (voir **Figure 109**). Cette légère amélioration semble résulter de la faible augmentation du FF, principalement (5 % relatif), et de la V_{oc} , dans une mesure moindre (2 % relatif). La J_{sc} est quant à elle du même ordre de grandeur dans l'ensemble, voire possiblement en légère diminution avec le temps de mûrissement (voir **Figure 109c**).

Concernant les cellules PIN-O, leurs efficacités apparaissent dans l'ensemble constantes en fonction du temps de mûrissement, mais semblent finir par se détériorer légèrement, d'après les résultats à t_{450h} notamment (voir **Figures 109a**). En particulier, les variations relatives au FF suivent effectivement une tendance similaire tout comme la J_{sc} (voir **Figures 109c** et **109d**). L'ITO peut en effet jouer un rôle barrière, en réduisant l'interaction des matériaux pérovskites et argent entre eux, ce qui permet aux cellules solaires de gagner en stabilité [158], [294], [424]. Son absence en PIN-O ne permettrait alors pas de leur en faire bénéficier.

Puisque les dispositifs pérovskites PIN-int (A) et PIN-int (B), notamment, mûrissent spontanément avec le temps, nous allons pour la suite statuer sur les performances de ces derniers après mûrissement (c'est-à-dire à t_{450h}). Ainsi, les résultats issus des mesures J-V effectuées à t_{450h} sont regroupés en **Figure 111** pour les courbes J-V typiques et dans le **Tableau 20** pour les moyennes et écart-types.

La compilation des courbes J-V obtenues à t_{450h} (dans le sens décroissant) montre donc des comportements PV bien plus similaires d'une condition à l'autre (voir **Figure 111a**) comparés à ceux à t_{0h} (voir **Figure 3a**). Il en va de même pour l'indice d'hystérèse qui est dorénavant quasiment équivalent pour les différents dispositifs (voir **Figure 111b**). L'allure en contre-diode PIN-int (B) a d'ailleurs disparu, ce qui est en

accord avec le gain en FF et en J_{sc} , et donc avec l'amélioration des interfaces d'un point de vue électrique. La représentation des courbes J-V acquises dans les deux sens de balayage pour chacun de ces trois cas illustre cette équivalence en hystérèse mais aussi révèle la stabilité des mesures lors des acquisitions J-V (voir **Figures 111c, 111d et 111e**). Cette stabilité était déjà présente dans le cas des cellules PIN-O et PIN-int (A) à t_{0h} mais ce n'était pas le cas pour les cellules PIN-int (B) à t_{0h} (voir **Figure 106**).

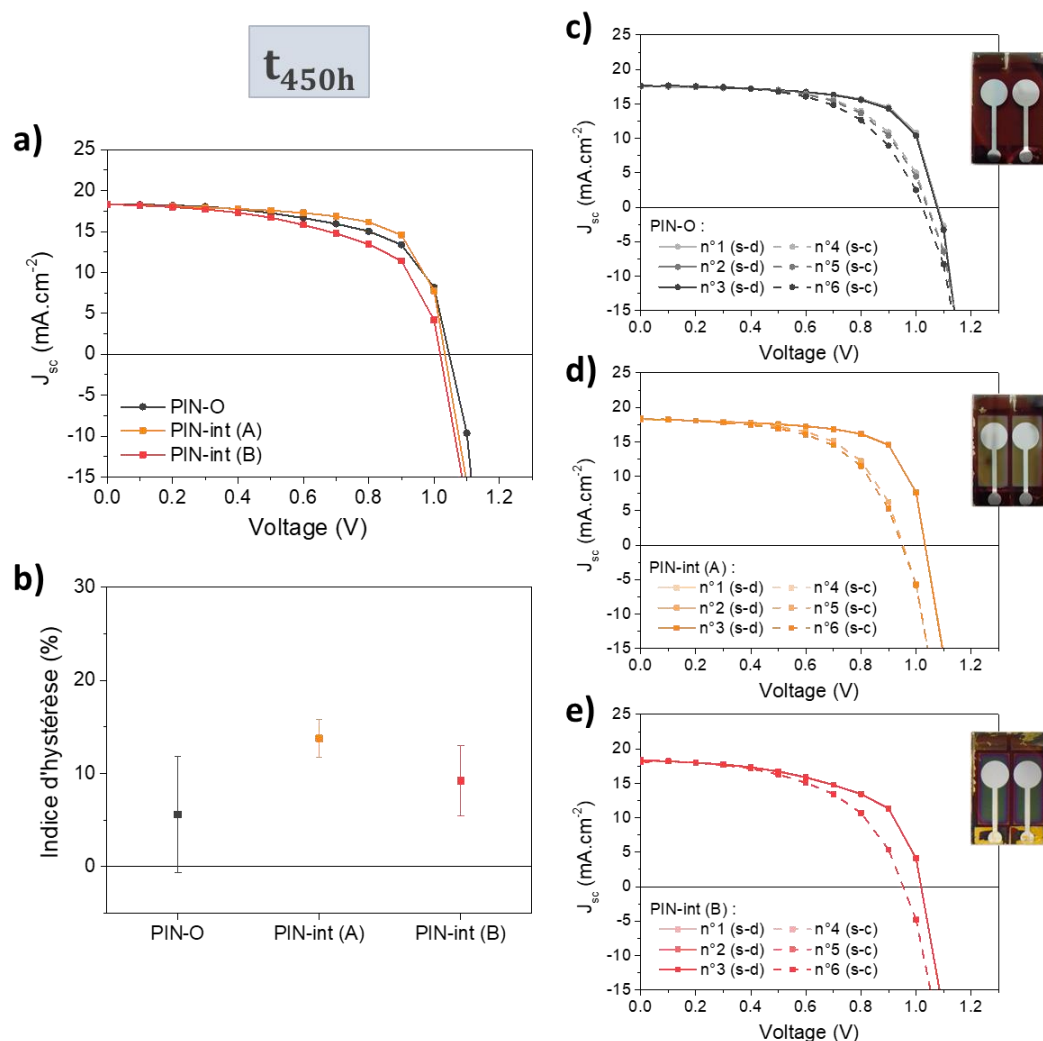


Figure 111 : (a) Courbes J-V à t_{450h} typiques des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B), et obtenues avec balayage en tension dans le sens décroissant ; (b) indice d'hystérèse relatif à ces types de dispositifs ; et (c, d, e) six courbes J-V mesurées successivement de n°1 à n°6 avec 1 min d'intervalle pour, respectivement, les cellules PIN-O, PIN-int (A) et PIN-int (B) (les trois premières courbes étant dans le sens décroissant en trait plein et les trois dernières dans le sens croissant en trait en pointillé).

Néanmoins, malgré cette impressionnante augmentation en efficacité pour les cellules PIN-int (B) après mûrissement, leur PCE moyen à t_{450h} demeure inférieur à celui des cellules PIN-int (A) avec, respectivement, $11,3 \pm 1,1 \%$ vs $14,0 \pm 0,8 \%$ (voir **Tableau 20**). Le paramètre PV responsable de cet écart est le FF où une différence d'environ 10 % absolus en moyenne peut être relevée. Ceci s'accompagne également de

caractéristiques électriques plus favorables pour les cellules PIN-int (A) par rapport aux cellules PIN-int (B) tant sur le plan de la résistance série (R_s et R_{oc}) que sur le plan de la résistance parallèle (R_{sc}). Les J_{sc} et V_{oc} sont quant à elles équivalentes quelle que soit la condition considérée.

Tableau 20 : Moyennes et écart-types des paramètres PV à t_{450h} illustrés en **Figure 109**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs (t_{450h})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{oc} (Ω .cm ²)	R_{sc} (Ω .cm ²)
PIN-O	1,033 ± 0,029 (1,071)	17,5 ± 0,7 (18,3)	64,3 ± 8,3 (72,6)	11,7 ± 1,7 (14,2)	1,28 ± 0,19 (1,05)	9,6 ± 2,2 (9,2)	1068 ± 456 (1202)
PIN-int (recette A)	1,013 ± 0,008 (1,023)	18,4 ± 0,5 (19,1)	74,6 ± 2,8 (78,6)	14,0 ± 0,8 (15,4)	1,16 ± 0,02 (1,18)	6,1 ± 0,2 (5,9)	1491 ± 1015 (3033)
PIN-int (recette B)	1,004 ± 0,006 (1,008)	17,8 ± 0,5 (18,5)	63,3 ± 5,2 (68,5)	11,3 ± 1,1 (12,8)	1,70 ± 0,74 (1,31)	7,2 ± 1,3 (6,3)	704 ± 324 (1175)

Pour résumer ce début d'étude, l'intégration d'ITO réalisée avec la recette A est plus intéressante, comparée à la recette B, afin de maintenir les performances PV des dispositifs pérovskites dans le système PV considéré. Ceci est particulièrement valable à t_{0h} mais également après mûrissement des cellules. Il a été montré que le mûrissement est à l'origine d'une amélioration qui résulte de la résorption d'une problématique d'interface rencontrée notamment dans le cas des cellules PIN-int (B). Un mûrissement plus modéré en efficacité (*via* le FF) est aussi observé avec les cellules PIN-int (A) et suggère également de faibles changements qui tendent à améliorer les caractéristiques PV de ces dernières.

B.2.2.2. Caractérisations complémentaires et compréhension du phénomène de mûrissement des dispositifs photovoltaïques

Afin de comprendre le phénomène de mûrissement observé précédemment, nous avons effectué des caractérisations complémentaires (structurales, optiques et spectrales) sur des échantillons analogues mais sans métallisation (d'où la même notation « PIN-ST (A) » et « PIN-ST (B) », ici), ainsi que sur les couches d'ITO seules (dépôt sur verre) issues des recettes A et B.

Dans ce dernier cas, les propriétés structurales et optiques des couches d'ITO seules sont respectivement présentées en **Figures 112a** et **112b**. D'après ces résultats, aucune variation particulière n'est constatée entre t_{0h} et t_{450h} puisque les courbes se superposent à l'identique. Par conséquent, le couche d'ITO en elle-même ne subit pas de changement structural et optique significatif en fonction du temps de mûrissement et ce, qu'importe la recette d'ITO utilisée (seules leurs propriétés électriques semblent varier mais ont davantage de conséquences sur les dispositifs ST que ceux opaques ; voir **p. 230-232**). Ce phénomène de mûrissement ne réside donc pas dans les variations des propriétés intrinsèques des couches d'ITO. Ainsi, la suite de cette étude se focalise sur l'évolution des propriétés des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) au cours du temps.

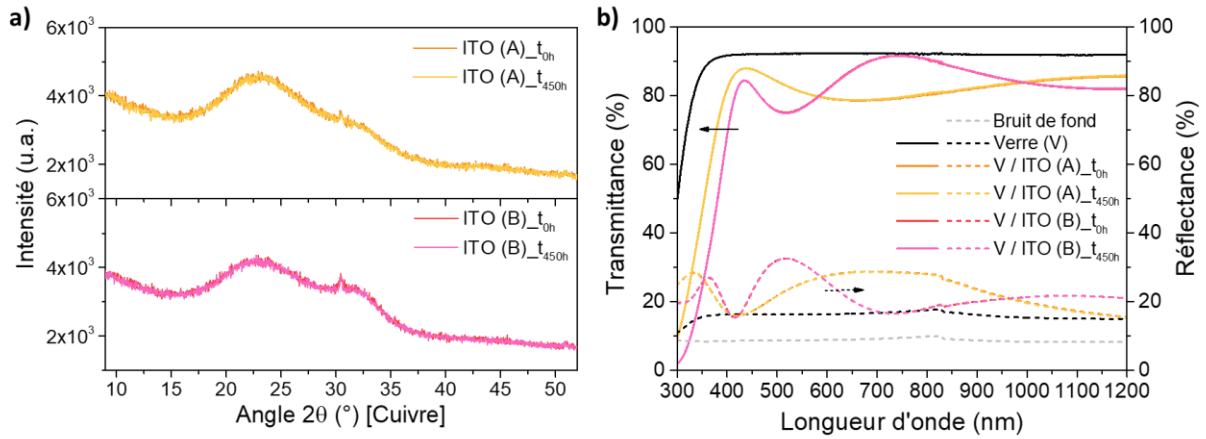


Figure 112 : (a) Diffractogrammes et (b) spectres en transmittance (trait plein) et réflectances (trait en pointillé) des couches d'ITO déposées sur verre issues des recettes A et B en fonction du temps de mûrissement, soit à t_{0h} et t_{450h}.

B.2.2.2.1. Caractérisations structurales

Tout d'abord, les propriétés structurales à t_{0h} des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) sont premièrement abordées et regroupées en **Figure 113**. Une comparaison a aussi été faite avec une condition de référence en demi-cellule (empilement s'arrêtant à la couche pérovskite : « P-I ») afin de connaître si des variations sont notables dès l'instant initial.

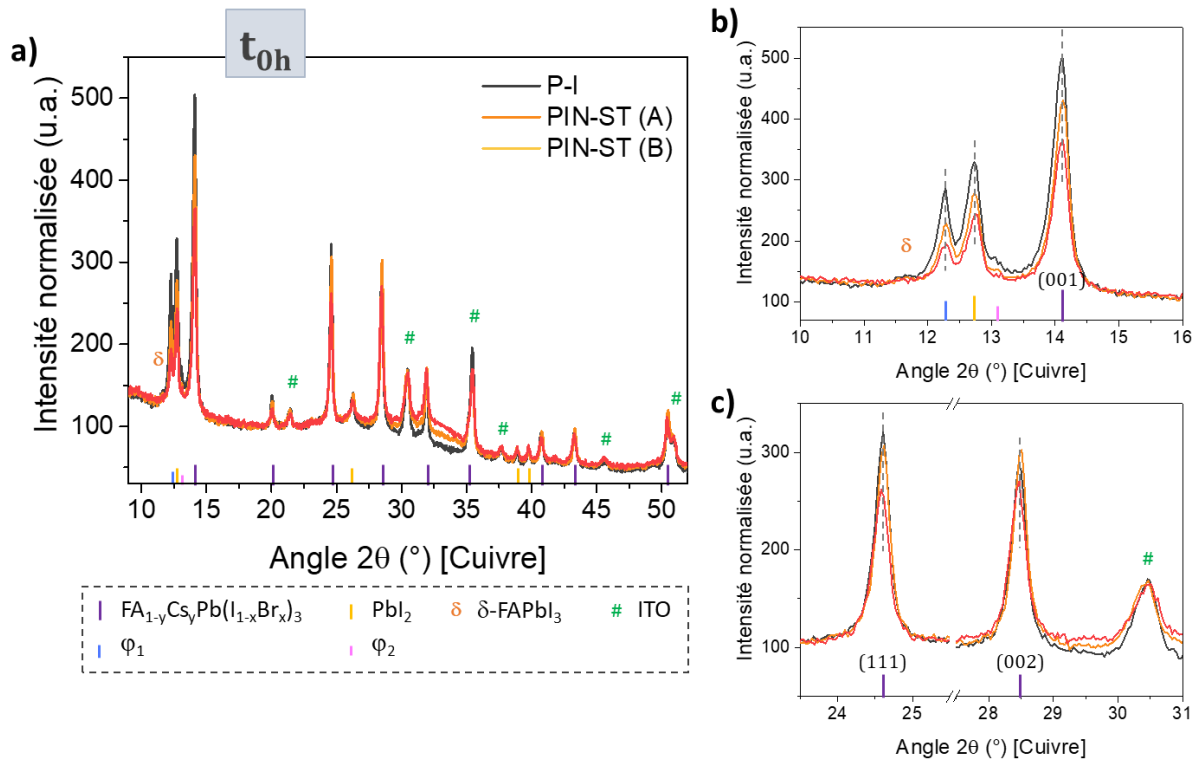


Figure 113 : Diffractogrammes des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) à t_{0h} comparés à la référence en demi-cellule (i.e. « P-I ») sur (a) une gamme large en 2θ, (b) un agrandissement aux petits angles et (c) un agrandissement sur les orientations cristallines de la pérovskite selon (111) et (002).

Les diffractogrammes respectifs en **Figure 113a** mettent en évidence la conservation des phases cristallines en présence ainsi que leur position angulaire (voir en **Figure 113b**). Les orientations cristallines relatives à la phases pérovskite cristalline sont également inchangées entre ces trois conditions (voir **Figure 113c**). Seule une baisse de l'intensité des pics de diffraction peut être constatée mais cela provient de la couche d'ITO amorphe pulvérisé en face avant, qui diminue la quantité de rayons X atteignant la couche pérovskite et donc l'intensité diffractée. La même raison peut être invoquée pour expliquer l'intensité plus faible dans le cas des échantillons PIN-ST (B) par rapport à ceux PIN-ST A) puisque l'épaisseur de l'ITO de la recette B (~190 nm) est plus importante que celle de l'ITO de la recette A (~100 nm). Ainsi, d'un point de vue structurale, les recettes d'ITO A et B ne semblent pas altérer à t_{0h} les caractéristiques cristallines des phases cristallines présentes dans la couche pérovskite.

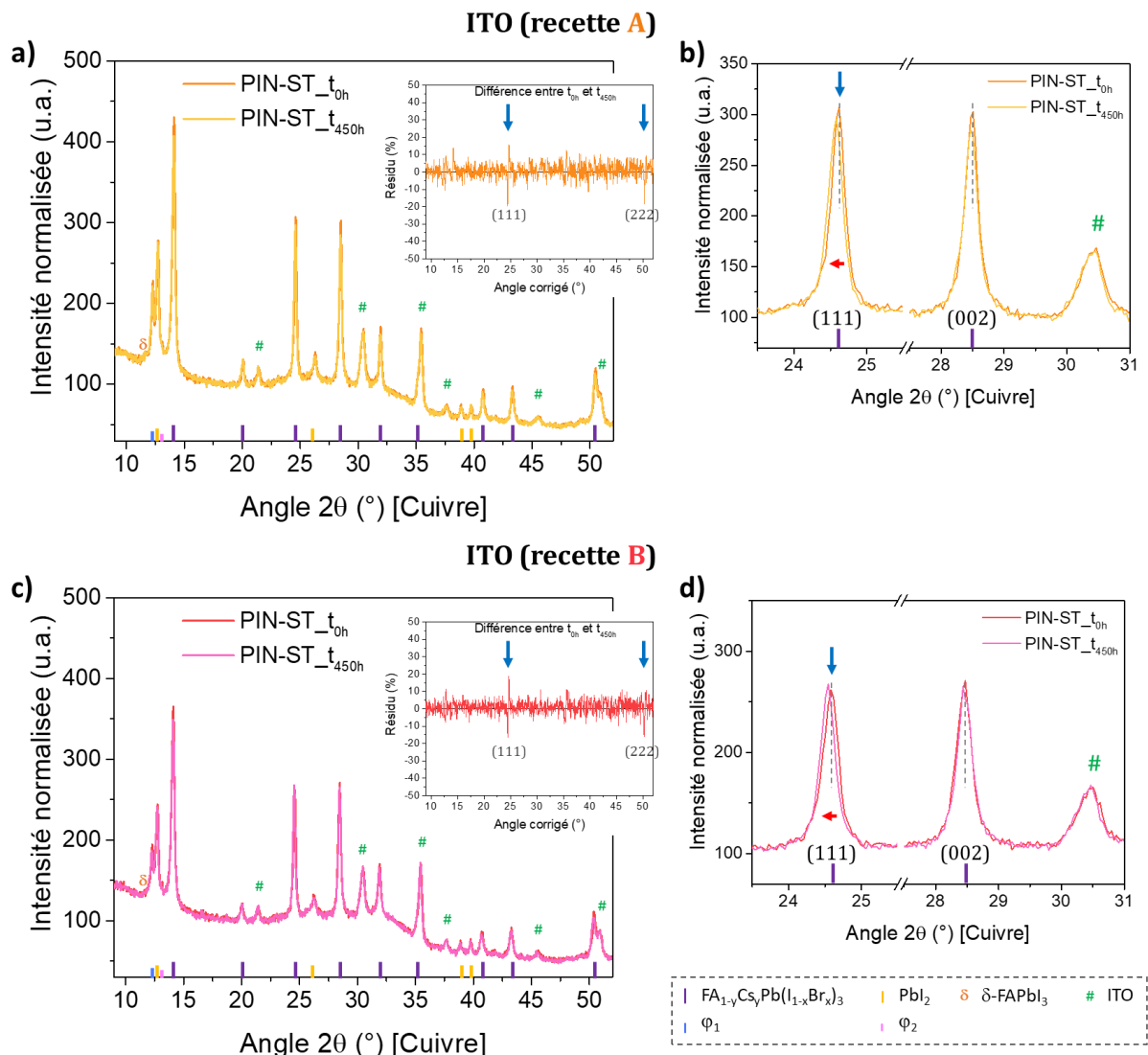


Figure 114 : Diffractogrammes à t_{0h} et t_{450h} des échantillons (a, b) PIN-ST (A) et (c, d) PIN-ST (B) sur (a, c) une gamme large en 2θ , et (b, d) un agrandissement sur les orientations cristallines de la pérovskite selon (111) et (002). Les graphes insérés en (a) et (c) présentent le résidu (différence) des diffractogrammes entre t_{0h} et t_{450h} dans les cas respectifs de la recette A et B.

En ce qui concerne l'évolution de ces caractéristiques en fonction du temps pour les échantillons PIN-ST, les résultats de DRX correspondants sont rassemblés en **Figure 114**. Dans l'ensemble, il ne semble pas y avoir d'évolution significative sur l'intégralité de la gamme angulaire pour les deux recettes A et B (voir respectivement **Figures 113a** et **113c**). Toutefois, en réalisant la différence entre le diffractogramme obtenu à t_{0h} et celui à t_{450h} (appelé résidu), il est possible d'observer une variation notable du résidu aux environs de $24,5^\circ$ et $50,5^\circ$ en 2θ correspondant à l'orientation selon (hhh) pour la pérovskite FACsPbIBr (voir graphes insérés en **Figures 113a** et **113c**). Les **Figures 113b** (avec l'ITO recette A) et **113d** (avec l'ITO recette B) correspondent à un agrandissement du pic de diffraction selon l'orientation (111) ainsi que selon (002) pour comparaison (le pic d'ITO fait office de référence pour montrer qu'il reste inchangé). Un très faible décalage vers des angles plus petit est alors notable après mûrissement de ces échantillons pour le pic de diffraction correspondant à l'orientation selon (111). Il semble en effet s'être opéré uniquement pour cette orientation car celle selon (002) n'est pas affectée et cela est valable avec les deux types d'ITO (plus prononcé avec la recette B toutefois). Il y a donc un mûrissement (ou vieillissement) anisotrope de la couche pérovskite avec le temps (la signification physique de ce faible décalage demeure cependant encore mal compris).

Néanmoins, le fait que les propriétés structurales de ces deux types d'échantillons (PIN-ST (A) et PIN-ST (B)) suivent la même tendance à t_{0h} et ce jusqu'à t_{450h} suggère que l'amélioration de l'efficacité en cellule solaire ne repose pas sur ses caractéristiques structurales. Peut-être que le décalage de l'orientation selon (hhh) est susceptible d'avoir un effet positif mais ne permet pas d'expliquer la très forte différence d'amélioration en cellule entre PIN-int (A) et PIN-int (B) lors du mûrissement.

B.2.2.2.2. Caractérisations optiques en absorbance et réflectance

Les propriétés optiques ont en parallèle également été caractérisées où les absorbances et les réflectances à t_{0h} des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) sont respectivement présentées en **Figure 115a** et **115b**.

L'influence du sens de l'illumination sur ces spectres a par ailleurs été investiguée et est aussi présentée sur ces mêmes graphes. D'après ces résultats, il est à noter que le sens de l'illumination n'influence pas l'absorbance (mais uniquement la réflectance) et ce, quel que soit l'ITO. Ainsi, dans la suite de ce paragraphe sur les propriétés optiques, seules les spectres issus des caractérisations effectuées côté verre (*i.e.* « -bot ») seront présentés afin d'alléger les figures (l'influence du sens de l'illumination, en réflectance, sera quant à elle traitée en profondeur en **p. 232**).

La comparaison de ces spectres d'absorbance (à t_{0h}) entre les deux recettes d'ITO et la condition de référence (*i.e.* « P-I ») en **Figure 115c** montre que les propriétés d'absorbance sont similaires entre elles. Les variations visibles notamment pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm proviennent des différences dans les propriétés

de réflexion observées en **Figure 115a** pour la recette A et en **Figure 115b** pour la recette B : un maximum (minimum) en réflectance correspond à un maximum (minimum) en absorbance (respectivement). Il en résulte que le seuil d'absorption est un peu plus fort avec la recette A qu'avec la recette B (voir graphe inséré en **Figure 115c**), mais que l' E_g optique demeure du même ordre de grandeur comparé à la condition de référence « P-I » (*i.e.* $\sim 1,6$ eV). Par conséquent, l'intégration d'ITO ne semble pas affecter de manière significative les propriétés optiques (absorbance) du système PV à t_{0h} , que ce soit avec la recette A ou la recette B.

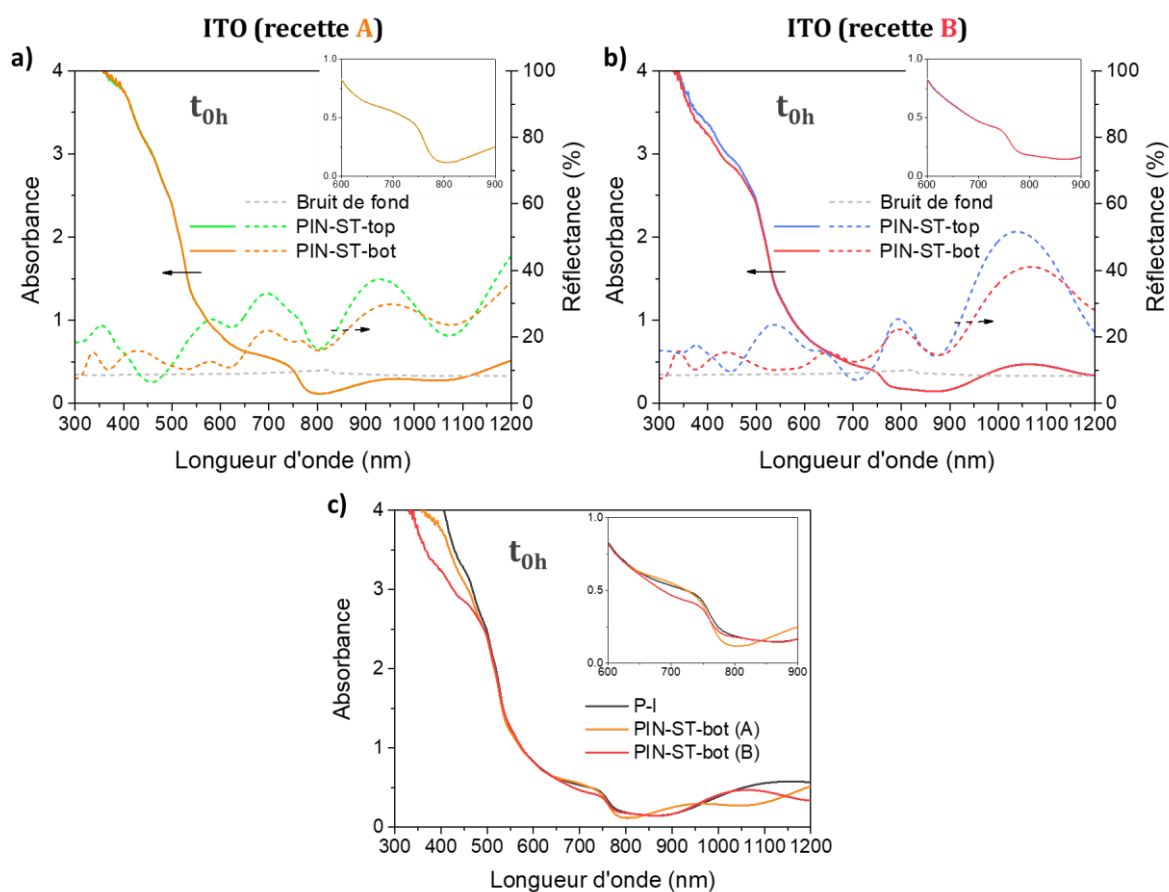


Figure 115 : Spectres d'absorbance (trait plein) et de réflectance (trait en pointillé) à t_{0h} des échantillons (a) PIN-ST (A) et (b) PIN-ST (B) en fonction du sens de l'illumination ; et (c) comparaison de ces spectres d'absorbances (obtenus en illuminant côté verre) avec celui de la référence en demi-cellule (*i.e.* « P-I »). Un agrandissement du seuil d'absorption de la pérovskite FACsPbI₃ est inséré dans chacun des graphes qui lui correspond.

Concernant l'évolution de ces propriétés avec le temps (entre t_{0h} et t_{450h}), les **Figures 116a** et **116b** montrent respectivement que les absorbances et réflectances des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) demeurent dans l'ensemble pratiquement inchangées avec le mûrissement. En revanche, il semblerait que le seuil d'absorption évolue en fonction du temps comme le met en évidence la **Figure 116c**, représentant l' E_g optique de la phase pérovskite pour ces conditions en fonction du mûrissement. Une diminution de cette valeur (décalage vers le rouge) est notamment visible dans le cas de

l'ITO issu de la recette B et ce, dès les cent premières heures ; au-delà de t_{100h} , la variation devient négligeable.

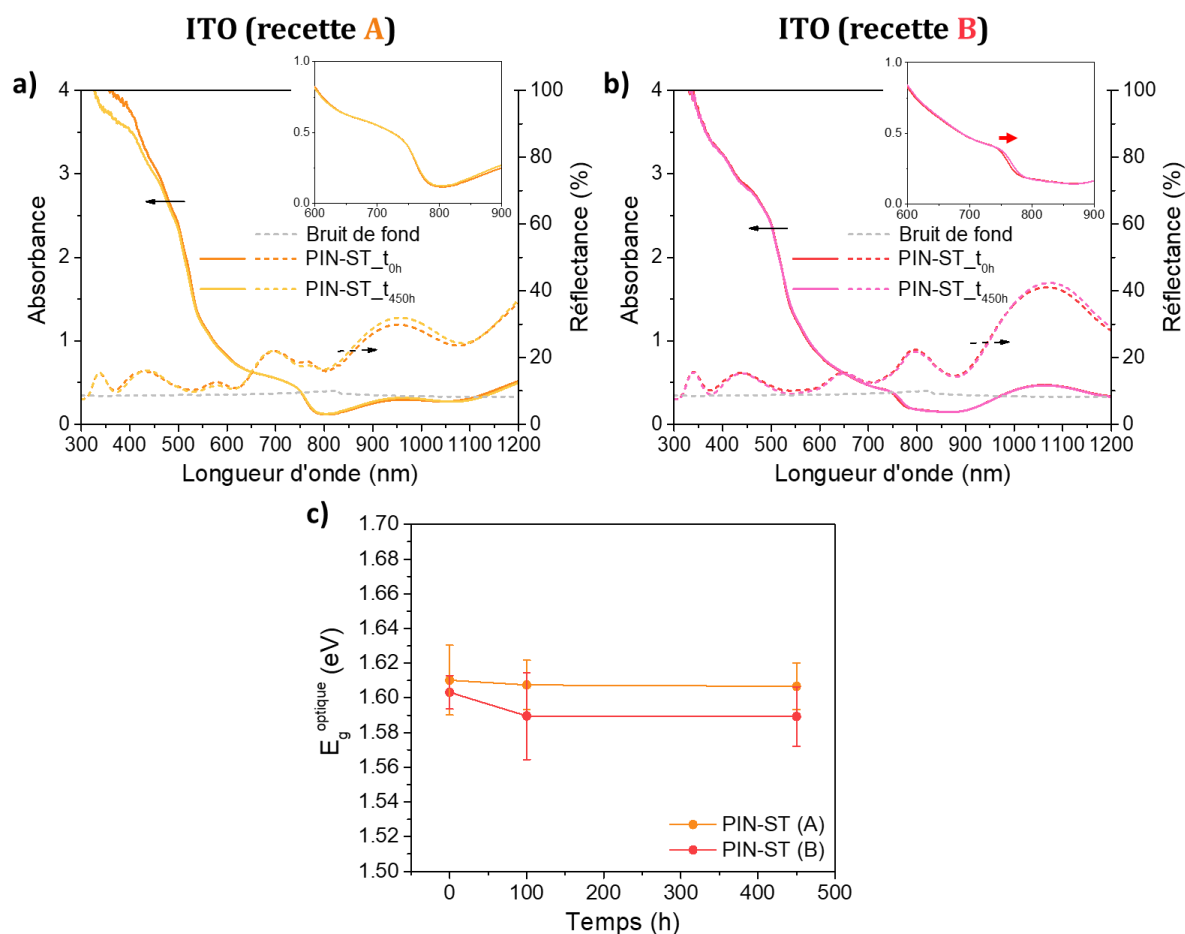


Figure 116 : Spectres d'absorbance (trait plein) et de réflectance (trait en pointillé) à t_{0h} et à t_{450h} des échantillons (a) PIN-ST (A) et (b) PIN-ST (B) (obtenus en illuminant côté verre) avec un agrandissement du seuil d'absorption de la pérovskite FACsPbIBr inséré dans chacun des graphes qui lui correspond ; et (c) énergies de bande interdite optique de la pérovskite, estimée par la méthode de Tauc, en fonction du mûrissement et de la recette d'ITO utilisée (recette A et B).

Il pourrait ainsi être envisagé qu'un lien puisse s'établir entre le mûrissement plus important des performances PV observé dans le cas de l'ITO de la recette B et ce décalage vers le rouge du seuil d'absorption plus flagrant avec cette même recette. Cependant, une E_g optique plus faible suggère davantage une diminution de la V_{oc} ($V_{oc} \propto qE_g$) plutôt que son augmentation comme observé avec les acquisitions J-V (voir **Figure 109d**). Il semble donc difficile d'attribuer le phénomène de mûrissement à cette seule variation (le reste des propriétés optiques demeurant en effet inchangées). De plus, les résultats issus de la DRX ont indiqué une absence de variations dans la position des pics de diffraction de la phase pérovskite cristalline avec le temps de mûrissement, hormis celui relatif à l'orientation selon (111) (voir **Figure 114**). Il n'est pas donc à exclure que cette observation en absorbance soit corrélée à la variation du pic de diffraction de la pérovskite selon (111) avec le mûrissement, d'autant plus que le

décalage vers les angles plus petits semble s'accorder avec ce décalage vers le rouge. L'amplitude en 2θ étant plus marquée avec l'ITO de la recette B pourrait d'ailleurs soutenir le fait que ce décalage vers le rouge soit davantage visible dans le cas de cette recette B par rapport au cas de la recette A.

Par conséquent, il est avancé ici que les faibles variations des propriétés optiques (et structurales) des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) ne permettent pas de soutenir et d'expliquer de manière tangible ce phénomène de mûrissement.

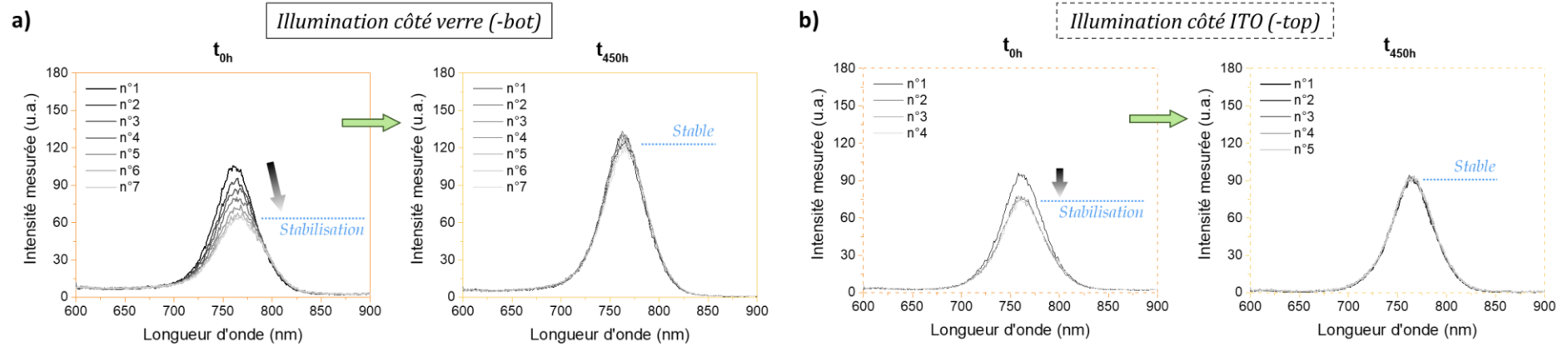
B.2.2.2.3. Caractérisations spectrales en photoluminescence

En revanche, les mesures spectrales de PL ont mis en évidence une réponse propre au cas de l'ITO de la recette B qui ne se retrouve pas dans le cas de l'ITO de la recette A et qui ont un lien certain avec les tendances observées en mesures J-V. Ce résultat est issu d'une étude complète qui a été menée en sondant la PL émise par les échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) en fonction du sens d'illumination du faisceau incident (côté verre « -bot » et côté ITO pulvérisé « -top ») et en fonction du temps de mûrissement. La **Figure 117** regroupe justement l'ensemble des spectres PL (bruts) obtenus dans ces conditions et présente en outre leur cinétique de stabilisation (symbolisée par une flèche bleue) lors des acquisitions successives, toutes les minutes, afin d'atteindre l'état stationnaire de la PL (symbolisé par le trait en pointillé bleu).

D'après les **Figures 117c** et **117d** (recette B), les spectres PL présentent initialement (t_{0h}) un épaulement quel que soit le sens de l'illumination, indiquant la présence d'un double pic qui disparaît ensuite après mûrissement (t_{450h}), tandis que les **Figures 117a** et **117b** (recette A) suggèrent la présence d'un unique pic que ce soit à l'instant initial ou après mûrissement. De plus, un régime transitoire peut être aussi observé à t_{0h} quelle que soit la recette d'ITO employée avant que l'état stationnaire ne soit atteint. Outre le fait que l'amplitude de ce régime transitoire soit plus importante pour les échantillons PIN-ST (B) que pour les échantillons PIN-ST (A), ce régime disparaît à t_{450h} pour ces derniers alors qu'il persiste dans le cas des premiers, toutefois avec une amplitude moindre qu'à t_{0h} . Ces observations révèlent donc effectivement des comportements en PL très différents entre l'usage de la recette d'ITO A et B, dont les caractéristiques et leur évolution dans le temps sont plus avantageuses avec la recette A.

Afin de mieux comprendre ces variations dans les détails, les spectres de PL stabilisés des différentes conditions étudiées ont alors été normalisés et comparés entre eux. Les résultats en question à t_{0h} comprenant également le cas de la condition de référence (*i.e.* « P-I (-top) », acquis avec une illumination du côté de la couche pérovskite) sont présentés en **Figure 118a** pour les échantillons PIN-ST (A) et en **Figures 118c** pour les échantillons PIN-ST (B). Les ajustements gaussiens de ces courbes (avec une illumination côté verre et côté ITO pulvérisé) sont également exposés en **Figures 118b** et **118d** dans les cas respectifs des recettes d'ITO A et B.

ITO (recette A)



ITO (recette B)

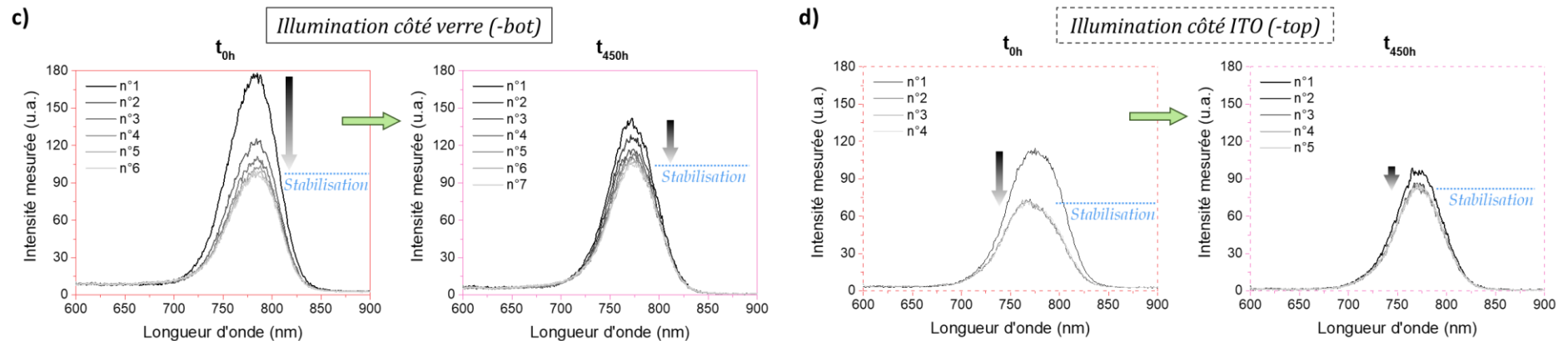


Figure 117 : Evolution de l'intensité de la PL lors d'acquisitions successives réalisées avec 1 min d'intervalle avant et après mûrissement en fonction de la recette d'ITO utilisée : (a, b) recette A et (c, d) recette B ; et du sens de l'illumination (i.e. sens d'incidence du faisceau d'excitation de longueur d'onde 467 nm) : (a,c) côté verre et (b,d) côté ITO pulvérisé (la ligne de base des spectres PL obtenus avec une illumination côté verre n'est pas plane à cause de la réflexion du verre qui conduit à un bruit de fond plus important vers 600 nm que 900 nm ; cela n'a pas lieu dans le cas d'une illumination côté ITO pulvérisé, d'où une ligne de base plane).

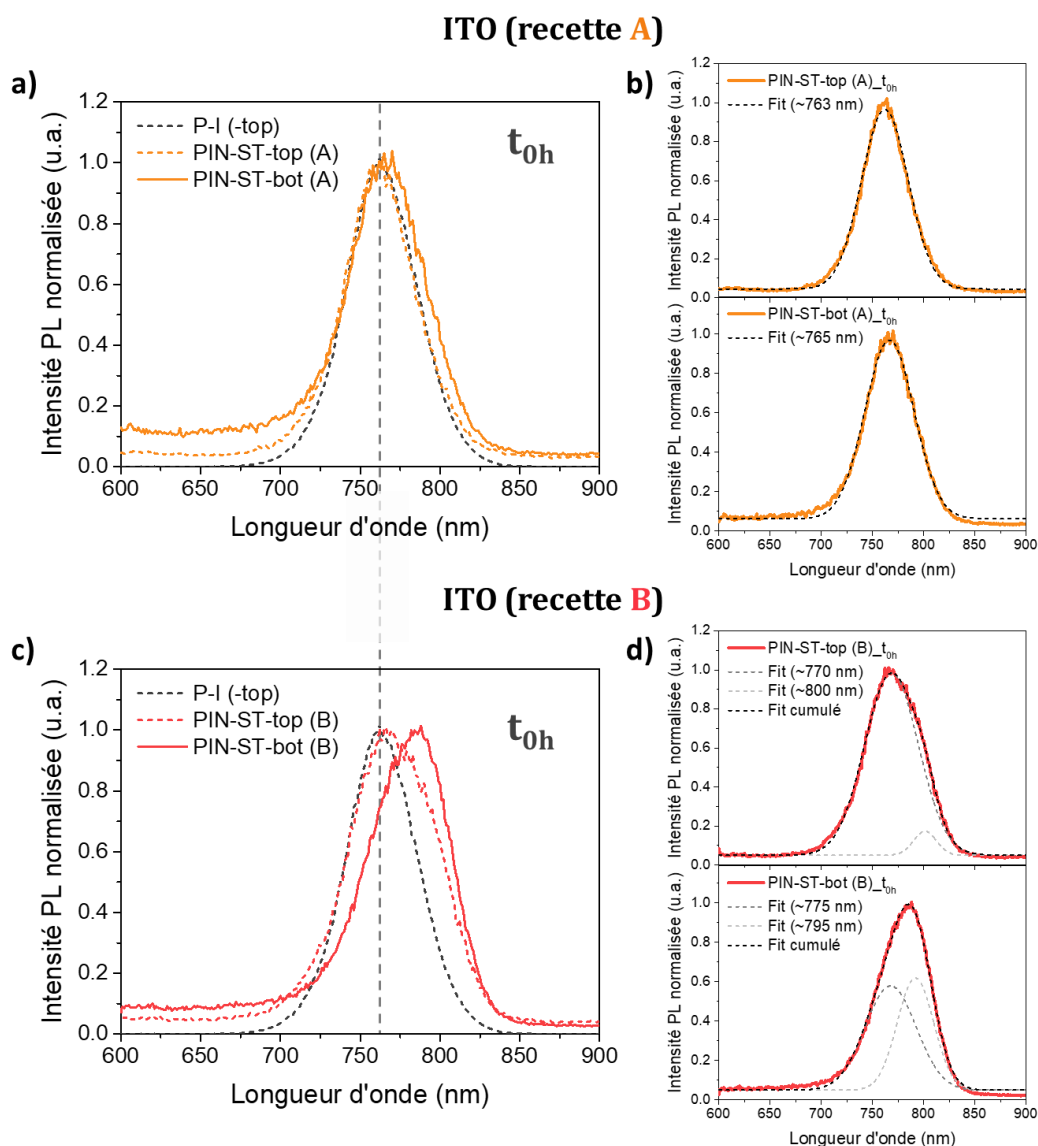


Figure 118 : Spectres PL normalisés (et stabilisés) à t_{0h} des échantillons (a) PIN-ST (A) et (c) PIN-ST (B) en fonction du sens d'illumination (longueur d'onde de 467 nm) et comparés au spectre PL de la condition de référence (i.e. « P-I (-top) », acquis avec une illumination du côté de la couche pérovskite) ; ajustement avec, respectivement, une ou deux courbes de Gauss (trait en pointillé) des spectres PL (trait plein) relatifs aux échantillons (b) PIN-ST (A) et (d) PIN-ST (B).

Ces ajustements mettent donc en évidence le double pic de PL (à t_{0h}) présent uniquement dans le cas des échantillons PIN-ST (B), avec l'un vers 770-775 nm (phase pérovskite FACsPbIBr) et l'autre vers 795-800 nm (nouveau pic), d'où le décalage notable du maximum de la PL observé en **Figure 118c** par rapport à la condition de référence. La présence de ce nouveau pic de PL fait écho aux résultats de l'étude en TEA dans le **Chapitre III** où un pic de PL similaire vers 800 nm avait aussi été observé en **Figure 44** (voir p. 117). Donc, pareillement, les mêmes analyses et interprétations peuvent être avancées ici. Ce nouveau pic peut ainsi potentiellement correspondre à une autre phase pérovskite avec une composition chimique un peu différente de notre pérovskite FACsPbIBr habituelle, bien que les mesures de DRX et de spectrophotométrie UV-visible ne semblent pas détecter cette autre phase. Il est donc possible que cela

provienne d'un état énergétique particulier (relatif à des pièges électroniques), localisé au sein de l'énergie de bande interdite de la pérovskite, qui assisterait la recombinaison radiative des charges à une énergie plus basse.

Cette différence mise en évidence par la PL est alors très certainement liée aux plus faibles performances PV observées dans le cas de l'intégration d'ITO avec la recette B puisqu'aucune observation de ce genre n'a pu être relevée avec la recette A. Cela dit, la **Figure 118a** témoigne d'une légère différence entre le spectre de PL obtenu avec une illumination côté ITO pulvérisé (*i.e.* PIN-ST (A)-top) et celui obtenu avec une illumination côté verre (*i.e.* PIN-ST (A)-bot). En effet, bien que le spectre PL en PIN-ST (A)-bot apparaît constitué d'un unique pic (voir graphe du bas en **Figure 118b**), celui-ci est un peu plus large en particulier vers le rouge, d'où le léger décalage du maximum de la PL par rapport à celui obtenu en PIN-ST (A)-top (voir **Figure 119b**). [*Il serait néanmoins intéressant de vérifier si la référence, à t_{0h} , présente aussi cette même allure ou si cela est lié à l'intégration de l'ITO avec la recette A*]. Or, d'après les ajustements effectués en **Figure 118d**, l'intensité du second pic de PL (vers ~ 800 nm) est bien plus prononcée dans le cas d'une illumination côté verre que côté ITO pulvérisé. Par conséquent, ces observations suggèrent que la couche pérovskite au voisinage de l'interface de type P est altérée par l'intégration d'ITO, du moins en particulier avec la recette B, et que cette interface est alors intrinsèquement instable.

Par ailleurs, dès lors que les échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) ont mûri avec le temps, cette instabilité se résorbe spontanément puisque leurs spectres PL à t_{450h} , affichés en **Figure 119a**, ne présentent pratiquement plus (voir **Figure 117**) de différence en fonction du sens de l'illumination. Cette résorption semble d'ailleurs disparaître dès cent heures de mûrissement comme l'atteste la **Figure 119b**, représentant le maximum des pics de PL (après ajustement des spectres) pour chacune des conditions considérées. En effet, le second pic de PL situés aux alentours de 800 nm avec la recette d'ITO B disparaît dès t_{100h} , et les maximums des pics de PL en fonction du sens de l'illumination semblent également converger l'un vers l'autre avec le temps de mûrissement (vers 772 nm pour la recette B et vers 764 nm pour la recette A ; voir **Figure 119b**). Ces résultats s'accordent donc très bien avec les tendances J-V observées en cellules PV, en particulier dans le cas du mûrissement des cellules comprenant l'ITO de la recette B. Le fort gain en J_{sc} , et en FF, (voir **Figures 109c** et **109d**) ainsi que le « retour à la normale » de l'indice d'hystérèse (voir **Figure 110**) avec cette recette entre t_{0h} et t_{100h} se superposent en effet parfaitement avec ces observations en PL. Sur ces mêmes données en PL, il est possible d'imaginer un potentiel lien entre le décalage du seuil d'absorption de la pérovskite (voir **Figure 116**) et la tendance au décalage vers le rouge des pics de PL, symbolisée par les flèches vertes en **Figure 119b**.

De plus, quelques différences persistent entre la position des spectres PL issus des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) à t_{450h} (voir **Figure 119**). D'une part, la

position du pic de PL des derniers (recette B) est effectivement positionnée vers des longueurs d'onde plus grandes que celle des premiers (recette A). Cela conduit donc à une énergie plus faible avec les échantillons PIN-ST (B) qu'avec les échantillons PIN-ST (A), ce qui est en accord avec l'écart d' E_g optique observé en fonction des recettes en **Figure 116c** (vers 1,59 eV pour la recette B et vers 1,61 eV pour la recette A). Et d'autre part, le pic de PL est plus large avec l'ITO issu de la recette B comparé à celui issu de la recette A (voir **Figure 119a**), indiquant une distribution plus large dans l'énergie des photons émis par PL. Ces différences semblent alors davantage conforter l'écart de performances PV des dispositifs pérovskites entre ces deux recettes d'ITO, où la recette A conduit à de meilleurs résultats en cellules PV que la recette B.

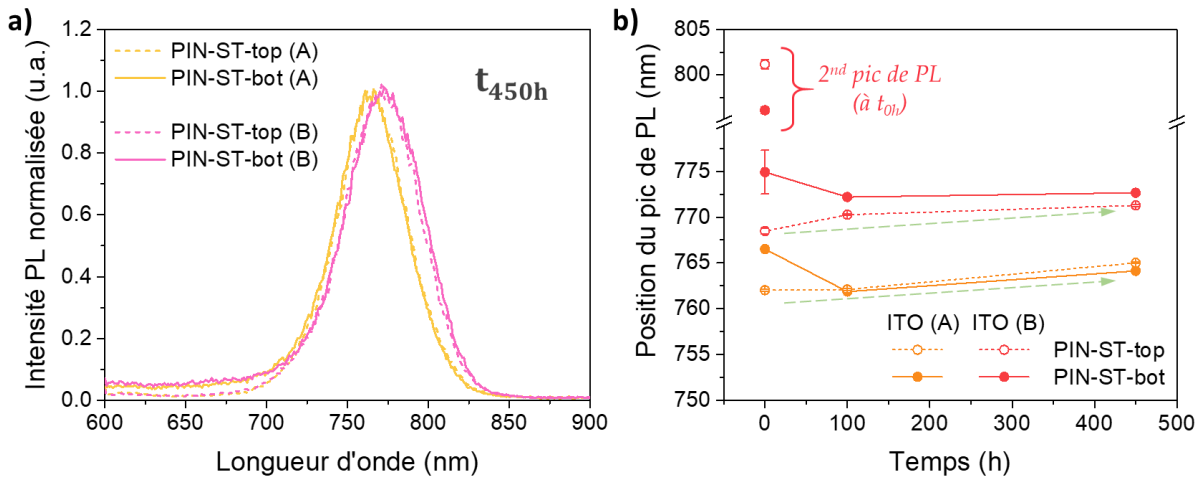


Figure 119 : (a) Spectres PL normalisés (et stabilisés) à t_{0h} et t_{450h} des échantillons PIN-ST (A) et PIN-ST (B) en fonction du sens d'illumination (longueur d'onde de 467 nm); et (b) positionnement spectral du maximum du pic de PL associé à la pérovskite $FACsPbI_3Br$ (ainsi que du second pic de PL situé vers environ 800 nm, le cas échéant) après ajustements des spectres PL en fonction du temps de mûrissement et de la recette d'ITO A et B (les flèches vertes en trait d'union représentent la tendance globale du décalage du pic de PL avec le mûrissement).

Par conséquent, la meilleure compatibilité de l'intégration d'ITO avec la recette A par rapport à la recette B repose sur sa capacité à ne pas déstabiliser la couche pérovskite, notamment à son voisinage avec l'interface de type P qui apparaît particulièrement sensible aux conditions de dépôt de l'ITO en question. Une résorption spontanée des défauts de cette interface semble entraîner le phénomène de mûrissement de ces cellules solaires comprenant l'ITO pulvérisé. Ainsi, la PL spectrale a permis d'élucider avec certitude les tendances des résultats obtenus par mesures J-V, notamment en ce qui concerne la forte amélioration des performances PV des dispositifs PIN-int (B) avec le temps.

B.2.3. Dispositifs semi-transparentes de type P-I-N

Le phénomène de mûrissement étant compris, nous allons dorénavant nous concentrer sur les mêmes dispositifs PV mais dans la configuration ST *via* l'usage d'une

électrode métallique ajourée (voir **Figure 104c**), contrairement à ce qui précède où les dispositifs PV ont été élaborés avec une métallisation opaque (voir **Figures 104a** et **104b**). Les variations des performances PV de ces cellules ST (*i.e.* PIN-ST (A) et PIN-ST (B)) par rapport à celles opaques (*i.e.* respectivement, PIN-int (A) et PIN-int (B)) seront abordées dans un premier temps afin d'étudier l'impact de ce changement de configuration dans le cadre de la pérovskite mixte. Puis, il s'agira ensuite d'étudier l'influence du sens de l'illumination pour ces cellules ST élaborées dans un cas avec l'ITO de la recette A et dans l'autre cas avec l'ITO de la recette B.

B.2.3.1. Caractérisations J-V des dispositifs semi-transparentes lors du mûrissement

L'évolution des performances PV des dispositifs ST, élaborés à partir des recettes d'ITO A et B, est présentée, respectivement, en **Figure 120** et en **Figure 121**. Il est possible d'observer que l'efficacité des cellules PIN-ST (A) et PIN-ST (B) s'améliore également avec le temps tout comme les cellules PIN-int (A) et PIN-int (B).

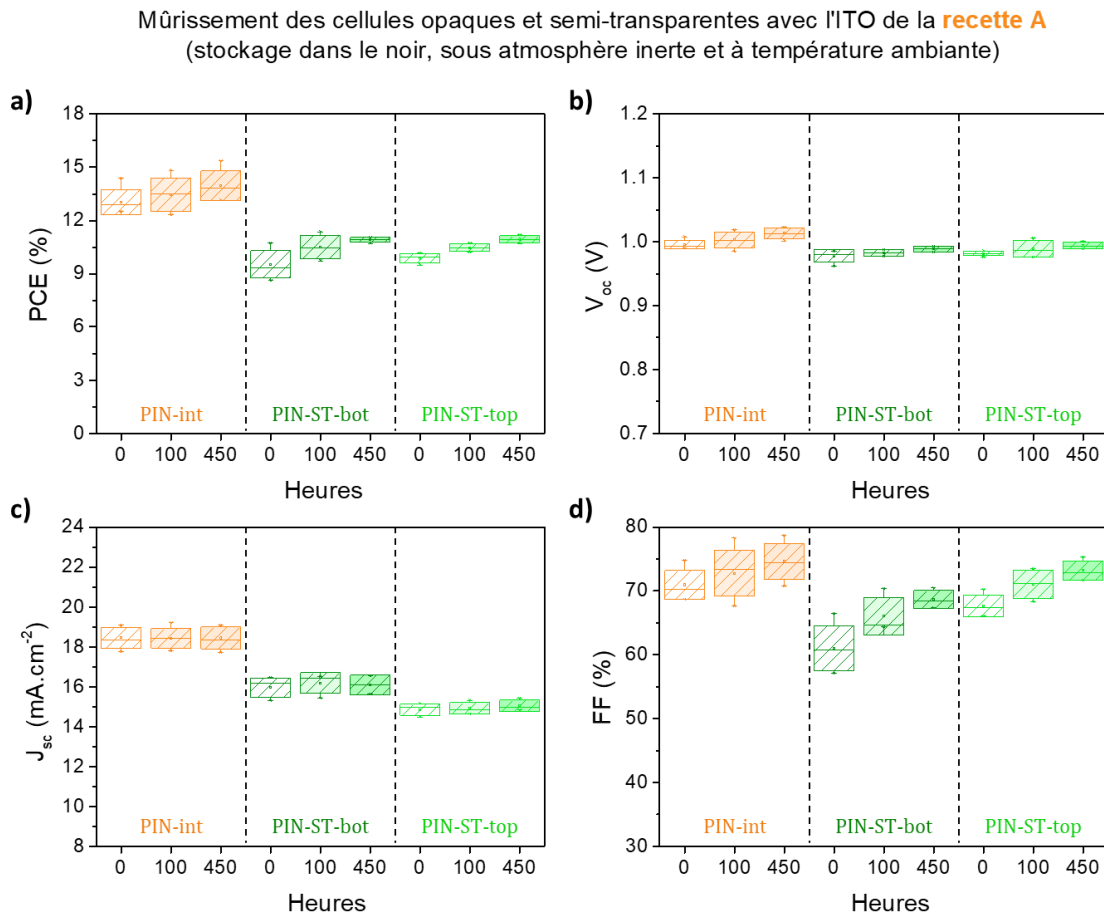


Figure 120 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) PIN-int (A) et PIN-ST (A) en fonction du temps de stockage en boîte à gants (dans le noir, sous atmosphère inerte et à température ambiante) ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination pour le dernier cas (PIN-ST-bot et PIN-ST-top). Ces résultats sont obtenus avec un balayage en tension dans

le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 8 cellules au total pour les deux types de cellules. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur une campagne de fabrication et mesuré à t_{0h} , t_{100h} et t_{450h} .

Dans le cas de l'ITO issu de la recette A, même si l'évolution et les variations des paramètres PV sont plus légères puisque l'intégration de cet ITO est très bien tolérée par le système PV, il peut être constaté que l'amélioration des performances PV est un peu plus rapide pour les dispositifs PIN-ST (A) que PIN-int (A), notamment avec le FF (voir **Figure 120d**). Pour comprendre cette tendance, il faut se rappeler que la configuration ST contraint les porteurs de charge à se déplacer latéralement au sein de la couche d'ITO pulvérisé (sur plusieurs millimètres, ici). Ces dispositifs PIN-ST sont donc clairement plus sensibles à la résistivité de cette couche (R_{\square}) que les dispositifs PIN-int où les charges se déplacent essentiellement verticalement (sur 100 nm environ). Or, d'après la **Figure 122**, la résistance carrée de cette couche d'ITO semble diminuer avec le mûrissement (notamment entre t_{0h} et t_{100h} ; diminution d'environ 7 % relatif). Ainsi, cette amélioration spontanée affecte significativement les cellules PIN-ST en facilitant le transport des porteurs de charge, d'où le gain en FF. Les cellules PIN-int sont également affectées mais d'une manière plus négligeable, d'où un gain plus prononcé pour les dispositifs PIN-ST (A) que les dispositifs PIN-int (A).

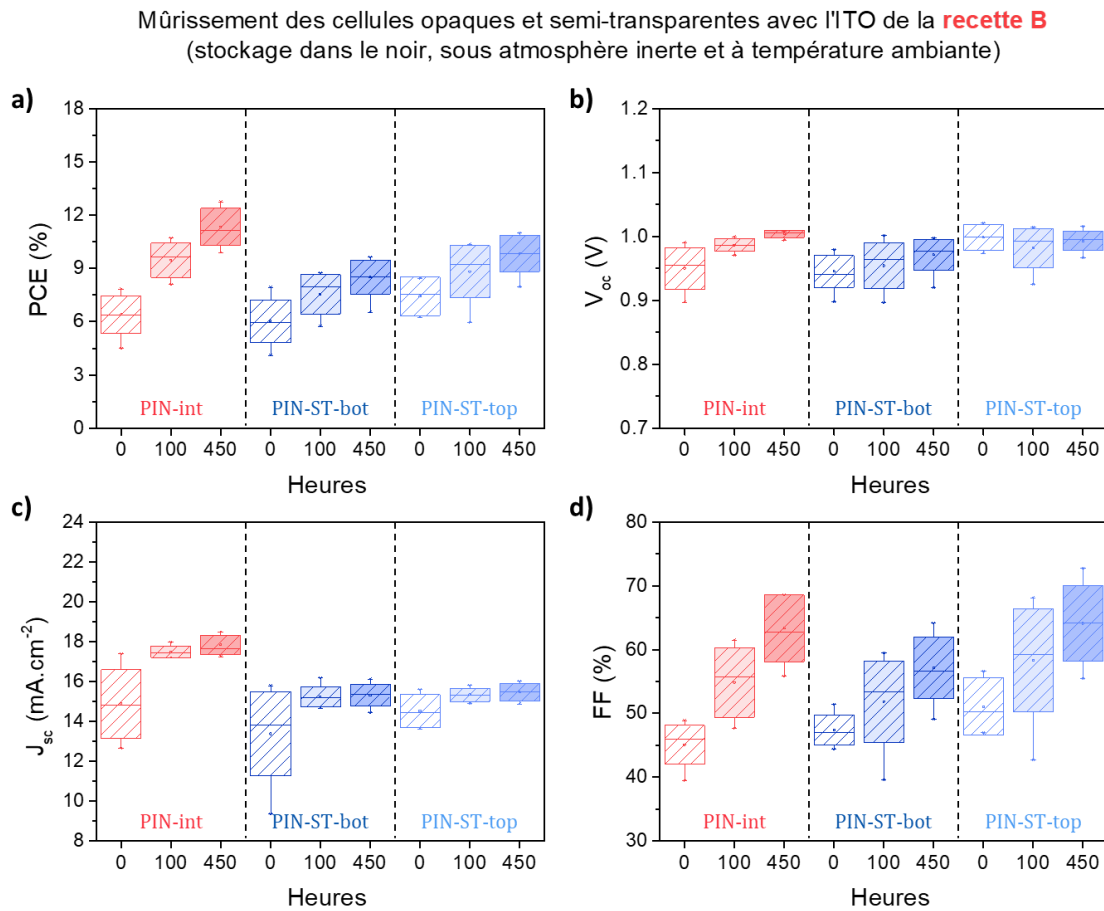


Figure 121 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131\text{ cm}^2$) PIN-int (B) et PIN-ST (B) en fonction du temps de stockage en boîte à gants (dans le noir, sous

atmosphère inerte et à température ambiante) ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination pour le dernier cas (PIN-ST-bot et PIN-ST-top). Ces résultats sont obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 8 cellules au total pour les deux types de cellules. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur une campagne de fabrication et mesuré à t_{0h} , t_{100h} et t_{450h} .

Dans le cas de l'ITO issu de la recette B, cette même interprétation peut alors être invoquée. La résistance carrée de cette couche d'ITO est effectivement plus faible avec le mûrissement, avec toutefois une amplitude moindre comparée à celle de la recette A (diminution d'environ 3 % relatif avec la recette B ; voir **Figure 122**). Son impact sur les dispositifs PIN-ST (B) est donc moindre. L'amélioration de la résistivité de l'ITO (B) se superpose alors à la résorption de la problématique d'interface liée au mûrissement (voir **p. 215**) et contribue donc aussi au gain des performances PV des cellules PIN-ST (B). Cependant, le FF (ainsi que le PCE) évolue ici sur une plus grande amplitude pour les cellules PIN-int (B) que pour les cellules PIN-ST (B) (voir **Figures 121d et 121a**), correspondant à une tendance inverse à ce qui est attendu (comme dans le cas de l'ITO de la recette A ; voir **Figure 120d**). Par conséquent, il est plus vraisemblable qu'un autre paramètre intervienne avec une influence plus forte dans le cas des cellules PIN-int (B).

Ici, seule la quantité surfacique d'argent en contact avec l'ITO varie entre les conditions PIN-int et PIN-ST et elle est plus grande pour le premier que pour le second. Donc, si cette interface ITO (B) / Ag s'améliore avec le temps, il y aura certainement un effet plus important pour les dispositifs PIN-int (B) que pour les dispositifs PIN-ST (B). Puisque cette tendance est effectivement observée dans le cas présent (voir **Figure 121d**), il est envisagé que la qualité du contact électrique à cette interface et/ou à son voisinage évolue avec le temps.

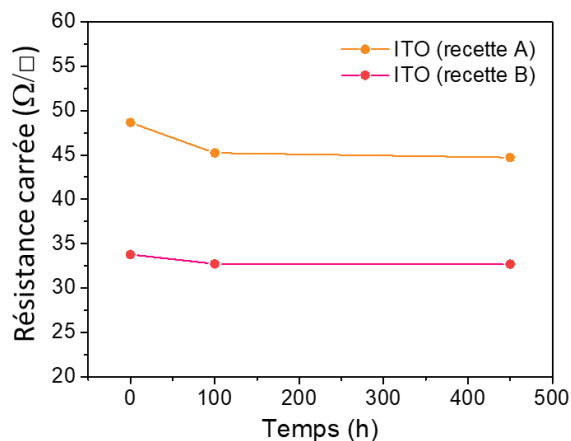


Figure 122 : Résistance carrée de la couche d'ITO seule (dépôt sur verre) en fonction du mûrissement et en fonction de la recette d'ITO utilisée (A et B).

B.2.3.2. Influence du sens de l'éclairage après mûrissement des dispositifs

À la suite de cette meilleure compréhension du phénomène de mûrissement entre les cellules PIN-int et PIN-ST ainsi qu'en fonction des recettes d'ITO A et B, nous

allons passer à l'influence du sens de l'éclairage en se concentrant sur les performances optimisées, c'est-à-dire après murissement (à t_{450h}).

Les propriétés en transmittance et en réflectance des empilements relatifs aux cellules PIN-ST (A) et PIN-ST (B) en fonction du sens de l'illumination sont présentées en **Figures 123**. Malgré des épaisseurs de couche d'ITO différentes, les transmittances moyennes des cellules PIN-ST (A) et PIN-ST (B) sont équivalentes (environ 12-13 % sur la gamme d'absorption de la pérovskite FACsPbI₃ et environ 51-53 % au-delà ; voir **Tableau 21**) et ce, de manière indépendante du sens de l'illumination.

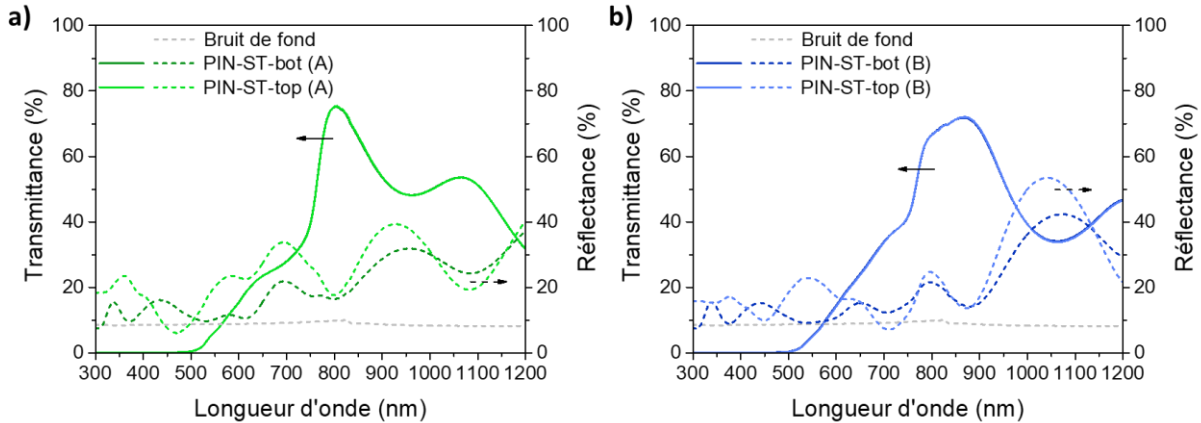


Figure 123 : Spectres en transmittances et réflectances des dispositifs pérovskites (a) PIN-ST (A) et (b) PIN-ST (B) en fonction du sens de l'illumination (« -bot » et « -top »).

Tableau 21 : Transmittance et réflectance des dispositifs pérovskites ST en fonction de la recette d'ITO utilisée (A et B), de la gamme spectrale considérée (300-775 nm et 776-1200 nm), ainsi que du sens de l'illumination (spectres disponibles en **Figure 123**).

Dispositifs	T _{300-775 nm} (%)	T _{776-1200 nm} (%)	R _{300-775 nm} (%)	R _{776-1200 nm} (%)
PIN-ST-bot (A)	12,4	53,4	14,0	26,8
PIN-ST-top (A)	12,4	53,4	20,6	28,7
PIN-ST-bot (B)	12,9	50,8	12,4	29,2
PIN-ST-top (B)	12,8	50,8	15,1	34,0

En revanche, les spectres en réflectance sont quant à eux dépendants du sens de l'illumination et, pareillement à la tendance observée dans la partie concernant la pérovskite simple cation, les réflexions sont plus élevées avec une illumination du côté ITO (recettes A et B) comparée à une illumination côté verre (voir **Tableau 21**). Il est en outre possible d'observer que les réflexions dans le cas de l'ITO issu de la recette A sont plus faibles dans la gamme spectrale des grandes longueurs d'onde (776-1200 nm) par rapport à celles dans le cas de l'ITO issu de la recette B, et que la tendance est inversée dans la gamme spectrale des petites longueurs d'ondes (300-775 nm) correspondant à l'absorption de la pérovskite FACsPbI₃ (voir **Tableau 21**). Cette dernière observation

servira notamment dans l'analyse ci-après des résultats des mesures J-V des cellules PV en fonction du sens de l'illumination.

B.2.3.2.1. Cas de l'ITO issu de la recette A

Considérons d'abord les dispositifs pérovskites élaborés à partir de la recette d'ITO A. Les courbes J-V typiques avec un balayage dans le sens décroissant relatives aux cellules PIN-int (A) et PIN-ST (A) (avec PIN-ST-bot (A) pour une illumination côté verre et PIN-ST-top (A) pour une illumination côté ITO) sont rassemblées en **Figure 19a**. L'ajout des courbes J-V obtenues dans le sens croissant pour ces trois conditions est présenté, respectivement, en **Figures 124c, 124d** et **124e**. Les indices d'hystérèse qui en résultent sont synthétisés en **Figure 124b**, et semblent légèrement réduits en configuration ST. Et la synthèse des moyennes issues de ces acquisitions J-V à t_{450h} est regroupée dans le **Tableau 22** (et illustrée précédemment en **Figure 120**).

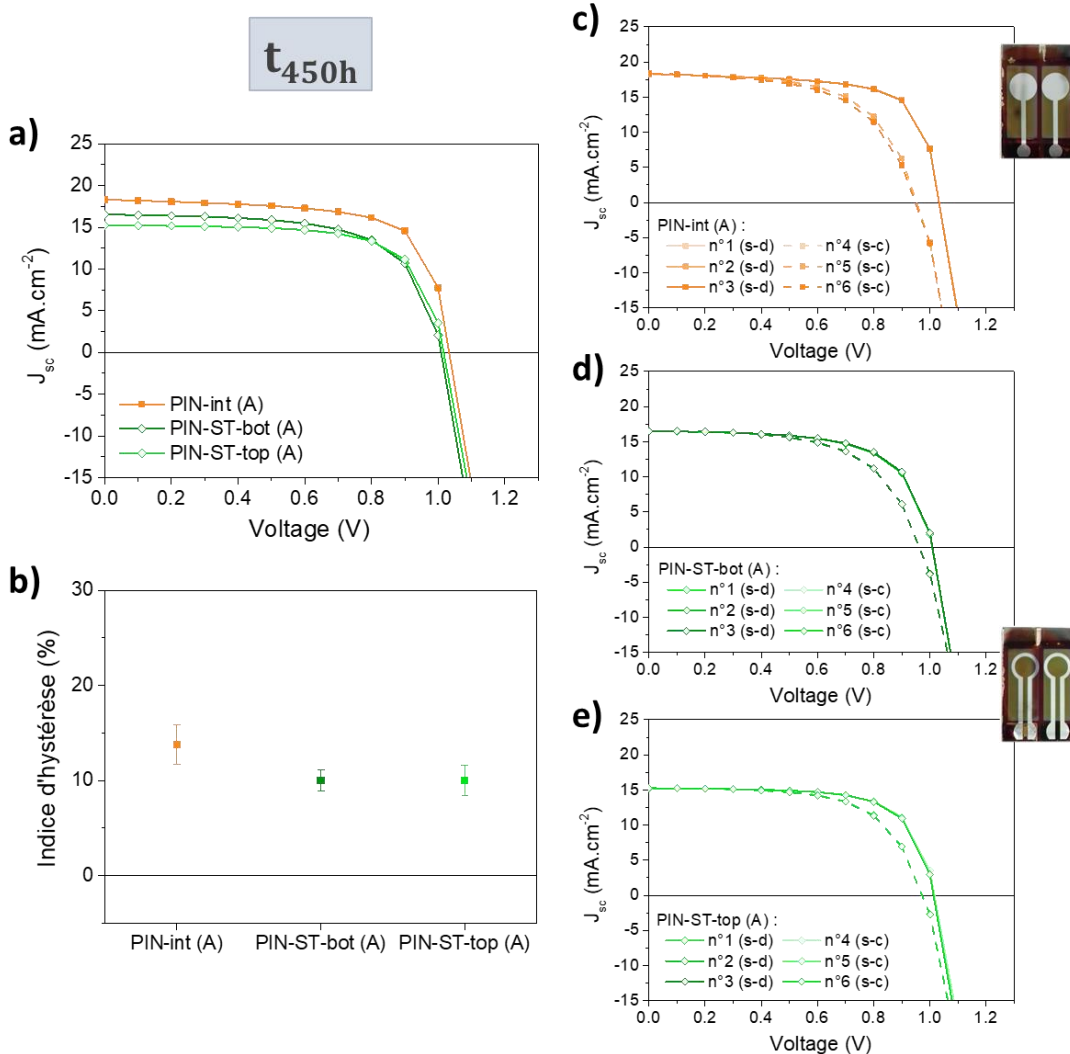


Figure 124 : (a) Courbes J-V à t_{450h} typiques des dispositifs pérovskites (surface active de 0,131 cm²) PIN-int (A) et PIN-ST (A), et obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination pour le dernier cas (PIN-ST-bot et PIN-ST-top) ; (b) indice d'hystérèse relatif à ces deux derniers types de dispositif et en fonction du sens de l'illumination ; et (c, d, e) six

courbes J-V mesurées successivement de n°1 à n°6 avec 1 min d'intervalle pour, respectivement, les cellules PIN-int (A), PIN-ST-bot (A) et PIN-ST-top (A) (les trois premières courbes étant dans le sens décroissant en trait plein et les trois dernières dans le sens croissant en trait en pointillé).

Pour une illumination côté verre, le changement de l'électrode métallique opaque par une électrode métallique ajourée s'accompagne d'une diminution de l'efficacité des cellules PV (voir **Figures 124a**). Le PCE baisse en effet de $14,0 \pm 0,8 \%$ (PIN-int (A)) à $10,9 \pm 0,1 \%$ (PIN-ST-bot (A)) en moyenne (voir **Tableau 22**), ce qui reste relativement correct par rapport à certaines études présentes dans la littérature [110], [248], [346], même s'il est possible de rencontrer des performances plus élevées en cellules ST [71], [337], [338]. Les paramètres PV qui sont affectés sont essentiellement la J_{sc} et le FF avec, respectivement, une chute moyenne d'environ $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ et 5% absolus. D'après l'analyse effectuée dans le cas de la pérovskite simple cation (voir **p. 185**), cette tendance est classique puisque l'absence de l'électrode métallique en face arrière ne permet plus de faire bénéficier le trajet retour de la lumière (d'où la baisse de J_{sc}) et contraint un transport des charges latéral au sein de la couche d'ITO afin d'être collectés par le contact métallique (d'où la baisse de FF). Néanmoins, d'après les valeurs de résistivité présentées dans le **Tableau 7**, la différence de FF réside, davantage dans la variation de la résistance parallèle (R_{sc}) que dans celle de la résistance série (R_s et R_{oc}). Mais, d'après la littérature [110], il semblerait que la conduction latérale de l'ITO puisse aussi avoir une influence sur la résistance parallèle.

En ce qui concerne une illumination effectuée du côté de l'ITO pulvérisé (*i.e.* PIN-ST-top (A)), une efficacité identique à celle obtenue *via* une illumination le côté verre (*i.e.* PIN-ST-bot (A)) est observée (voir **Figure 124a** et **Tableau 22**). En effet, même si une nouvelle chute en J_{sc} est visible, le FF augmente et compense cette baisse (voir **Tableau 22**). La J_{sc} plus faible en éclairant du côté ITO suggère que la conversion des photons en paires électrons-trous est moindre pour une illumination côté ITO par rapport à une illumination côté verre. Cela résulte certainement d'une distribution du champ électrique au sein du système PV qui est différente en changeant le sens de l'éclairage : les interférences optiques sont en effet modifiées comme le montrent indirectement la modification des spectres de réflectance en changeant le sens de l'illumination, visible en **Figure 123a**. En effet, puisque les réflexions sont plus importantes du côté ITO que du côté verre et que la transmittance (équivalent à l'absorbance) est invariante suivant le sens de l'illumination (voir **Tableau 21**), une plus faible absorbance peut en être déduite au sein de l'empilement lors d'une illumination côté ITO. En revanche, l'augmentation de FF mentionnée plus haut (ainsi que de la R_{sc}) indique que la génération des paires électrons-trous davantage localisée au voisinage de l'interface de type N (car l'illumination est côté ITO pulvérisé) est plus favorable pour extraire les porteurs de charge, en particulier les électrons. Cette observation fait d'ailleurs écho aux résultats de PL présentés en **p. 225-230** et qui ont en effet révélé que l'interface de type P est plus sujette à des instabilités que l'interface de type N.

Tableau 22 : Moyennes et écart-types des paramètres PV à t_{450h} illustrés en **Figure 120**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs (t_{450h})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
PIN-int (recette A)	1,013 ± 0,008 (1,023)	18,4 ± 0,5 (19,1)	74,6 ± 2,8 (78,6)	14,0 ± 0,8 (15,4)	1,16 ± 0,02 (1,18)	6,1 ± 0,2 (5,9)	1491 ± 1015 (3033)
PIN-ST-bot (recette A)	0,989 ± 4,6 (0,86)	16,1 ± 0,5 (16,5)	68,6 ± 1,4 (67,7)	10,9 ± 0,1 (11,0)	1,18 ± 0,04 (1,16)	6,0 ± 0,3 (5,7)	891 ± 299 (676)
PIN-ST-top (recette A)	0,994 ± 4,9 (1,001)	15,0 ± 0,3 (14,8)	73,2 ± 1,6 (75,3)	10,9 ± 0,2 (11,2)	1,07 ± 0,11 (0,99)	6,3 ± 0,3 (6,5)	931 ± 1317 (257)

Enfin, quelques légères variations de la V_{oc} peuvent également être observées (voir **Tableau 22**). Cependant, comme le met en évidence la **Figure 125**, ces variations ne sont pas de grande importance et sont induites par l'utilisation du masque J-V puisque ce paramètre recouvre en effet sa valeur nominale pour le système PV actuel lorsqu'aucun ombrage n'est appliqué, c'est-à-dire environ 1,1 V.

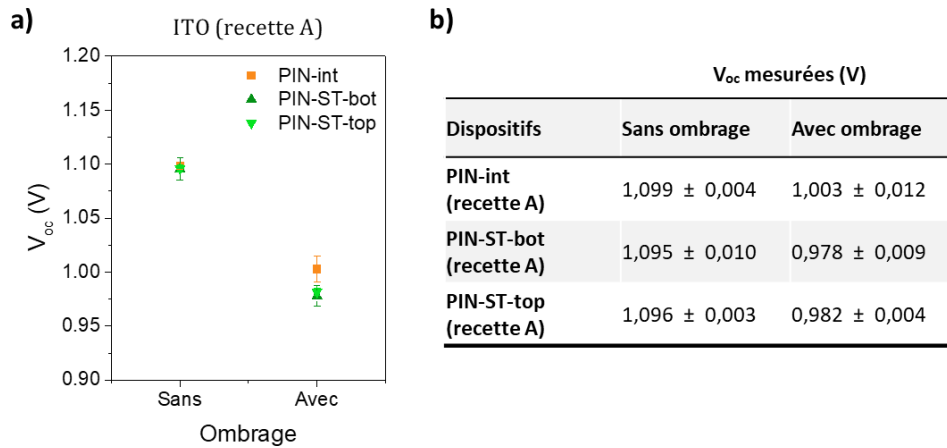


Figure 125 : (a) Variations de la V_{oc} expérimentale des dispositifs pérovskites PIN-int (A) et PIN-ST (A) en fonction de l'utilisation ou non du masque J-V ($0,131 \text{ cm}^2$) ; et (b) table des V_{oc} expérimentales correspondantes (les valeurs expérimentales présentées ici diffèrent légèrement de celles du **Tableau 22** car les mesures J-V associées à cette étude a été réalisée sur un échantillonnage réduit).

Ainsi, en considérant cette nouvelle valeur pour la V_{oc} , obtenue sans l'emploi du masque J-V, et en reprenant les valeurs [moyennes] de la J_{sc} et du FF, obtenues avec l'emploi du masque J-V (voir **Tableau 22**), des PCE d'environ 12 % pourraient potentiellement être atteints avec ce système PV (sous réserve d'avoir un design de l'électrode « ITO pulvérisé / Ag » permettant de maximiser l'ensemble des paramètres PV en l'absence d'ombrage).

B.2.3.2.2. Cas de l'ITO issu de la recette B

Considérons maintenant les dispositifs pérovskites élaborés à partir de la recette d'ITO B. Les courbes J-V typiques avec un balayage dans le sens décroissant relatives aux cellules PIN-int (B) et PIN-ST (B) sont rassemblées en **Figure 126a**. L'ajout des courbes J-V obtenues dans le sens croissant pour ces trois conditions est présenté,

respectivement, en **Figures 126c, 126d et 126e**. Les indices d'hystérèse qui en résultent sont synthétisés en **Figure 126b**, et semblent également légèrement réduits en configuration ST. La synthèse des moyennes issues de ces acquisitions J-V à t_{450h} est regroupée dans le **Tableau 23** (et illustrée précédemment en **Figure 121**).

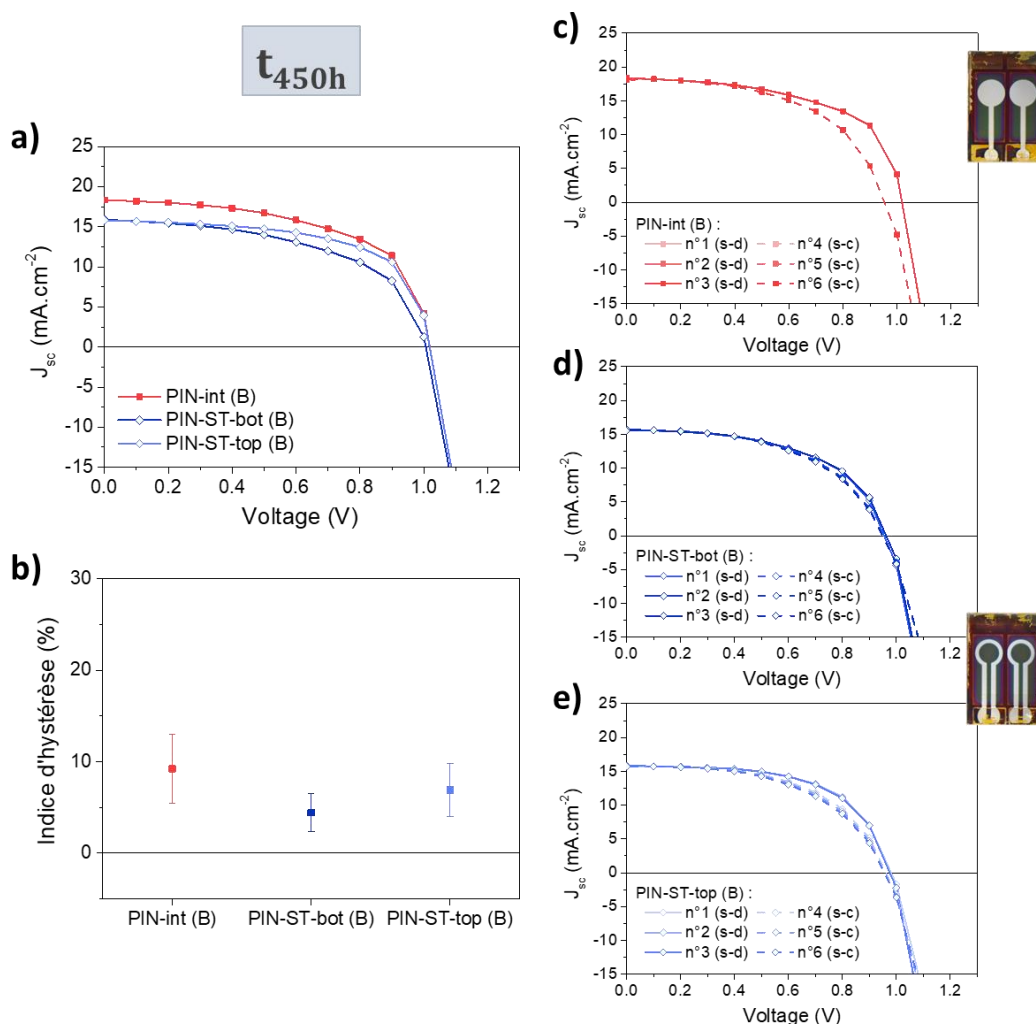


Figure 126 : (a) Courbes J-V à t_{450h} typiques des dispositifs pérovskites (surface active de $0,131 \text{ cm}^2$) PIN-int (B) et PIN-ST (B), et obtenues avec un balayage en tension dans le sens décroissant ainsi qu'en fonction du sens de l'illumination pour le dernier cas (PIN-ST-bot et PIN-ST-top) ; (b) indice d'hystérèse relatif à ces deux derniers types de dispositif et en fonction du sens de l'illumination ; et (c, d, e) six courbes J-V mesurées successivement de n°1 à n°6 avec 1 min d'intervalle pour, respectivement, les cellules PIN-int (B), PIN-ST-bot (B) et PIN-ST-top (B) (les trois premières courbes étant dans le sens décroissant en trait plein et les trois dernières dans le sens croissant en trait en pointillé).

Les tendances générales observées dans le cas de l'ITO issu de la recette A sont également présentes pour cet ITO issu de la recette B, avec quelques variantes toutefois. En effet, le remplacement de l'électrode métallique opaque par une électrode métallique ajourée conduit aussi à une baisse du PCE (de $11,3 \pm 1,1 \%$ à $8,5 \pm 1,0 \%$ en moyenne), où de nouveau la J_{sc} et le FF sont tous deux diminués (voir **Figures 121c et 16d**). Leurs variations sont également du même ordre de grandeur que précédemment avec, respectivement, $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ et 6% absolus (voir **Tableau 23**) et les raisons de ces

tendances sont développées précédemment (en **p. 234**).

En revanche, le changement du sens de l'illumination, en basculant du côté verre au côté ITO, conduit non pas à un maintien des performances PV des dispositifs pérovskites mais à leur augmentation, passant de $8,5 \pm 1,0 \%$ à $9,9 \pm 1,0 \%$ en moyenne (voir **Tableau 23**). Tout d'abord, la J_{sc} ne chute pas en changeant de sens d'éclairage, comme dans le cas des cellules PIN-ST (A), mais reste équivalente à $\sim 15,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, et le FF augmente en éclairant du côté ITO avec +7 % absolus en moyenne. Cette observation sur le FF est conforme aux précédentes constatations dans le cas de l'ITO de la recette A (voir **p. 234**) ainsi qu'avec la mise en évidence par la PL de la meilleure qualité de l'interface de type N comparée à l'interface de type P (voir **p. 225-230**).

Pour ce qui est de la tendance au maintien de la J_{sc} en fonction du sens de l'illumination, la même raison d'ordre optique est à invoquer. En effet, l'épaisseur différente de cet ITO ($\sim 190 \text{ nm}$ vs $\sim 100 \text{ nm}$) redistribue nécessairement de manière différente le champ électrique au sein des cellules PIN-ST (B), résultant ainsi dans le cas présent en une configuration optique (interférences) certainement plus favorable avec l'ITO issu de la recette B qu'avec l'ITO issu de la recette A. D'ailleurs, la différence de la moyenne des réflexions obtenues entre le côté ITO et le côté verre dans la gamme d'absorption de la pérovskite est d'amplitude moindre avec l'ITO B comparée à celle de l'ITO A (voir **Tableau 23**).

Tableau 23 : Moyennes et écart-types des paramètres PV à t_{450h} illustrés en **Figure 121**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Dispositifs (t_{450h})	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
PIN-int (recette B)	$1,004 \pm 0,006$ (1,008)	$17,8 \pm 0,5$ (18,5)	$63,3 \pm 5,2$ (68,5)	$11,3 \pm 1,1$ (12,8)	$1,70 \pm 0,74$ (1,31)	$7,2 \pm 1,3$ (6,3)	704 ± 324 (1175)
PIN-ST-bot (recette B)	$0,971 \pm 0,024$ (0,991)	$15,3 \pm 0,5$ (15,2)	$57,1 \pm 4,9$ (64,1)	$8,5 \pm 1,0$ (9,6)	$1,86 \pm 0,35$ (1,72)	$11,2 \pm 4,2$ (7,3)	652 ± 249 (1031)
PIN-ST-top (recette B)	$0,993 \pm 0,015$ (0,997)	$15,5 \pm 0,4$ (15,2)	$64,1 \pm 5,9$ (72,8)	$9,9 \pm 1,0$ (11,0)	$1,78 \pm 0,53$ (1,54)	$11,4 \pm 4,7$ (6,7)	1582 ± 944 (3027)

Par conséquent, en jouant sur la couche d'ITO (épaisseur et morphologie), il est alors possible d'éviter des pertes optiques supplémentaires lorsque l'illumination s'effectue du côté ITO par rapport au côté verre. Une couche antireflet, texturée ou non, permettrait de réduire davantage ces pertes par réflexions (valable avec les deux ITO) et donc ces pertes optiques. Cela dit, pour être dans des conditions optiques idéales par rapport au système PV considéré, il est primordial d'employer des outils de simulation numériques afin de déterminer l'épaisseur optimale (entre optique et conductivité) à utiliser pour le dépôt de la couche d'ITO.

Enfin, la même tendance au recouvrement de la V_{oc} est observée entre avec et sans ombrage, lors de l'emploi ou non du masque J-V (voir **Figure 127**). Cependant, le cas de la V_{oc} possède ici une caractéristique propre aux dispositifs pérovskites issus de

l'intégration d'ITO avec la recette B, révélée notamment lorsque l'éclairement est du côté ITO (voir **Tableau 23**). En effet, une V_{oc} un peu plus élevée est mesurée pour les cellules PIN-ST-top (B) que pour les cellules PIN-ST-bot (B), comme le met clairement en évidence la **Figure 127**. L'écart de V_{oc} est de l'ordre de 20 mV sans ombrage (environ 30 mV avec ; voir **Figure 127**), mais son origine demeure encore indéterminée.

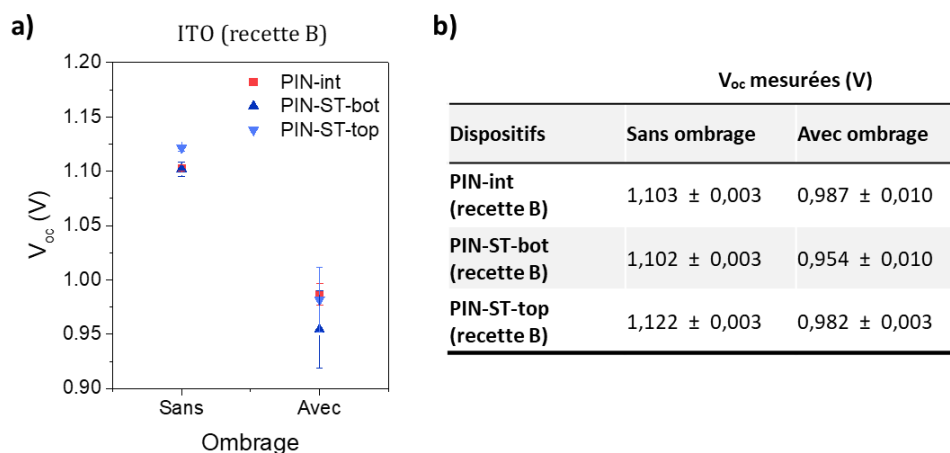


Figure 127 : (a) Variations de la V_{oc} expérimentale des dispositifs pérovskites PIN-int (B) et PIN-ST (B) en fonction de l'utilisation ou non du masque J-V ($0,131 \text{ cm}^2$) ; et (b) table des V_{oc} expérimentales correspondantes (les valeurs expérimentales présentées ici diffèrent légèrement de celles du **Tableau 23** car les mesures J-V associées à cette étude a été réalisée sur un échantillonnage réduit).

B.3. Conclusion intermédiaire

Dans cette sous-partie consacrée à la pérovskite mixte FACsPbIBr, l'interface de type N du système PV a été optimisée pour être plus transparente et adaptée vis-à-vis de l'intégration d'une ETC en ITO afin de confectionner des dispositifs pérovskites ST. L'ETL optimisée correspond à une bicouche PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] permettant d'atteindre des efficacités relativement hautes en cellules solaires et qui peut s'appliquer à différents systèmes PV dans la structure de type P-I-N.

Une intégration d'ITO a alors été effectuée en comparant ici deux recettes de dépôt d'ITO (A et B), réalisées à basse température. Ainsi, la recette A (puissance plus élevée mais plus rapide) est apparue comme étant la plus compatible et prometteuse car n'engendrant pas de dégradation lors de son intégration en dispositif, contrairement à la recette B (puissance moindre mais plus longue). Cette recette B conduit en effet à une déstabilisation accrue de la couche pérovskite, en particulier au voisinage de l'interface de type P. Néanmoins, celle-ci permet d'obtenir quelques avantages remarquables : moins de pertes optiques en dispositifs ST ainsi qu'une V_{oc} plus élevée avec une illumination côté ITO pulvérisé. En outre, cette problématique d'interface semble se résorber spontanément avec le temps (phénomène de mûrissement), ce qui révèle une certaine forme de robustesse de la pérovskite à s'autoréparer [427].

Toutefois, les dispositifs ST élaborés à partir de l'ITO issu de la recette A demeurent plus performants avec des efficacités moyennes de 11 % (vs < 10 % avec la recette B) et sont susceptibles d'être meilleurs encore, sous réserve d'un design des cellules plus adapté pour ce genre d'application [71].

C. Conclusions du chapitre

Pour conclure ce dernier chapitre, nous avons mis en évidence le rôle important de la nature de l'interface de type N ainsi que de ces conditions de dépôt pour élaborer des dispositifs PV efficaces et stables dans la structure de type P-I-N. La combinaison du PC₆₀BM et du SnO₂ apparaît particulièrement efficace et semble être actuellement une solution universelle pour la confection de cellules pérovskite ST et de cellules tandems. Dans notre cas, il a été montré qu'une couche de SnO₂ sous forme de nanoparticules peut aisément accomplir cette tâche en jouant le rôle de couche tampon malgré sa nature non-compacte (qu'elle soit employée seule, comme avec la MAPbI₃{Cl}, ou non, comme avec la FACsPbIBr).

De plus, bien que l'interface de type N soit adaptée pour l'intégration d'une ETC en ITO, il demeure néanmoins primordial de maîtriser et d'ajuster les conditions de dépôt de l'ITO en question afin de minimiser la dégradation des dispositifs pérovskites. En effet, deux couches d'ITO pulvérisé a priori compatibles en dispositifs PV, car réalisées à basse température (et toutes deux validées dans le cas de cellules PV dans la structure de type N-I-P), ont été investiguées ici et ont conduit à des résultats en cellules très différents. Une optimisation minutieuse de l'ensemble des conditions de dépôt est requise pour éviter de dégrader la couche pérovskite mais également pour personnaliser les propriétés de la couche d'ITO (transparence, conductivité et épaisseur) afin de maximiser les performances en cellules PV.

Ce travail d'intégration d'ITO et de développement de dispositifs ST a également révélé la nature instable de la couche pérovskite au voisinage de l'interface de type P dans le cas de la structure de type P-I-N (TFB / FACsPbIBr en particulier). Cette interface joue donc un rôle limitant dans la confection de dispositifs ST performants. Il est donc crucial de l'améliorer afin d'atteindre de meilleurs rendements ainsi que de meilleures stabilités (que ce soit avec ou sans l'intégration d'une ETC).

Finalement, après que la première étude de cas avec la MAPbI₃{Cl} a conduit à s'intéresser en particulier à la structure de type P-I-N (caractéristiques optiques en configuration ST plus favorables en pratique pour une application tandem [monolithique] [199]), des dispositifs pérovskites PIN-ST (A) plus performants avec la pérovskite FACsPbIBr ont été obtenus (11 % vs 6 % en moyenne).

Conclusion générale et perspectives

A. Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de développer des dispositifs photovoltaïques pérovskites en simple jonction dans la configuration semi-transparente pour de futures potentielles applications en cellules tandems monolithiques. Pour ce développement, deux types de matériaux pérovskites ont été employés (pérovskites $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$ et $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$) avec lesquelles des verrous techniques et scientifiques ont été relevés et en partie surmontés, permettant à terme de confectionner des cellules solaires pérovskites ST et de compléter l'objectif principal de la thèse. **Les dispositifs ST dans la structure de type P-I-N (avec $0,131 \text{ cm}^2$) ont ainsi atteint dans les deux sens d'illumination des efficacités modérées de 6 % avec la pérovskite $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, et des efficacités accrues et stables de 11 % en employant la pérovskite $\text{FA}_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ainsi qu'un système PV amélioré.**

Les verrous technico-scientifiques majeurs ont concerné les étapes du procédé d'élaboration des cellules PV dont le premier a porté sur la cristallisation de la couche pérovskite sur la couche sous-jacente (**Chapitre III**), et le second sur l'adaptation de l'interface supérieure à la couche pérovskite et sa compatibilité vis-à-vis des cellules PV optimisées (**Chapitre IV**).

1. Cristallisation de la pérovskite sur la couche n-1

➤ Compatibilité couche n-1 / pérovskite

Tout d'abord, parmi les trois HTL organiques qui ont été considérées (PTAA, PEDOT:PSS et TFB), les matériaux hydrophobes (*i.e.* PTAA et TFB) se sont révélés avoir un meilleur potentiel (en V_{oc} , notamment) pour élaborer des cellules solaires à haut rendement dans la structure de type P-I-N. En particulier, **le TFB se positionne actuellement comme prometteur et innovant dans la discipline du photovoltaïque pérovskite**. En revanche, cette nature hydrophobe induit une problématique de compatibilité entre l'HTL et la couche pérovskite et affecte la mise en œuvre de cette dernière. En particulier, des défauts de conformité et de qualité de la couche pérovskite ont été observés et ce, à différentes échelles : macroscopique (taux de couverture), microscopique (trous traversant la couche pérovskite, voire l'HTL) et nanoscopique (porosité). En parallèle de l'application d'un traitement de surface au DMF sur l'HTL pour résoudre l'inhomogénéité macroscopique, des solutions ont donc été apportées lors de ces travaux de thèse et s'articulent sur deux voies d'amélioration majeures qui peuvent être combinées (*i.e.* TEA et TSAR) et qui agissent sur la nucléation et la cristallisation de la couche pérovskite.

➤ *Homogénéité à l'échelle microscopique*

L'utilisation de l'acétate d'éthyle comme anti-solvant à un instant d'éjection particulier (en fonction de l'HTL employé) résout en partie la conformité de la couche pérovskite d'une part, et conduit à un état cristallin optimisé d'autre part. **Il a été observé que retarder le TEA permet en effet d'éliminer la présence des trous de taille microscopique et que le raccourcir** (dans une certaine mesure : > 5 s généralement) **permet d'obtenir de meilleures caractéristiques cristallines et performances PV.** Dans l'étude en question, ces deux conditions ont toujours été satisfaites par l'optimum défini, quel que soit l'HTL considéré, conduisant à un film pérovskite continu et conforme ainsi qu'à des efficacités plus élevées.

➤ *Homogénéité à l'échelle nanoscopique*

La durée du recuit thermique, avec la $\text{MAPbI}_3\{\text{Cl}\}$, et notamment la température de recuit, avec la FACsPbIBr , constituent des paramètres cruciaux à optimiser pour contrôler la croissance du matériau pérovskite en question, sa cristallinité et ses propriétés optoélectroniques ainsi que la présence des autres phases cristallines susceptibles de l'accompagner. Même si un recuit thermique semble être encore nécessaire, **un séchage à température ambiante dans le cas de cette pérovskite mixte permet en effet d'éliminer les défauts à l'échelle nanoscopique ainsi que d'accroître les performances PV.** Des mesures de PL semblent d'ailleurs soutenir que **le TSAR diminue la profondeur énergétique et/ou la densité des pièges électroniques présents au sein de la couche pérovskite**, d'où le gain en FF et en V_{oc} notamment. Cette amélioration liée au TSAR dépend toutefois du TEA employé : **le TSAR n'est effectivement plus bénéfique pour des TEA trop courts.**

En outre, cette étape de séchage à température ambiante génère **deux nouvelles phases cristallines (ϕ_1 et ϕ_2) qui ne se révèlent pas délétères vis-à-vis du bon fonctionnement des cellules PV et peuvent même potentiellement s'avérer bénéfiques** (si ce n'est toutefois qu'une quantité absolue moindre en pérovskite se forme avec le TSAR). Elles semblent par ailleurs correspondre respectivement aux phases 6H et 4H mises en évidence dans la littérature [164], mais restent encore à expliquer précisément leur rôle.

Enfin, des PCE élevées en cellules PV opaques avec ~16 % en moyenne (avec $0,34 \text{ cm}^2$) ont ainsi été obtenus à la suite de cette étude *via* la modification cristalline de la couche pérovskite et l'atténuation de l'effet délétère de ses pièges électroniques.

2. *Compatibilité pérovskite / couches n+1*

➤ *Interface de type N*

Le choix de l'ETL s'est ensuite porté sur deux matériaux couramment employés qui sont le PC_{60}BM et le SnO_2 , dont le dernier est constitué ici de nanoparticules. **Séparément, le SnO_2 s'avère plus performant que le PC_{60}BM en**

cellule PV mais la combinaison des deux (i.e. PC₆₀BM / SnO₂) décuple l'efficacité de cette interface de type N. Le PC₆₀BM permet en effet d'extraire rapidement et efficacement les électrons et le SnO₂ assure leur sélectivité (i.e. bloque les trous) ainsi que leur transport ohmique vers l'électrode.

D'ailleurs, l'usage particulier d'une dispersion de nanoparticules a révélé (par l'intermédiaire de mesures de PL) qu'il était possible de bénéficier d'un **effet de passivation dont la propriété est détenue par les groupements amides de l'agent dispersant.** De plus, il a été montré que **des couches tampons non compactes, car élaborées à partir de nanoparticules (mais évitant donc l'utilisation d'une ALD), sont compatibles pour l'intégration d'un OTC (ITO, ici).** Les dispersions de nanoparticules sont donc des candidats intéressants à développer pour confectionner des dispositifs pérovskites ST, d'autant plus si le tensioactif permet de surcroît d'améliorer l'efficacité des systèmes PV.

➤ *Intégration d'ITO*

L'intégration d'ITO et sa compatibilité ont également été investiguées en utilisant diverses techniques de caractérisation (UV-visible, DRX, PL et acquisitions J-V, principalement) ainsi que deux recettes d'ITO. Bien que ces recettes se basent toutes deux sur la technique de pulvérisation cathodique à basse température, elles engendrent des dispositifs ST dont les performances PV sont très différentes. En effet, **la couche pérovskite au voisinage de l'interface de type P (i.e. HTL hydrophobe / pérovskite) s'est révélée particulièrement instable et sensible aux conditions de dépôt de l'ITO pulvérisé,** où une des deux recettes (recette B) dégrade effectivement davantage cette interface. Les mesures de PL ont notamment mis en évidence cette tendance (propre à la pérovskite FACsPbIBr en P-I-N) et indiquent que cette dégradation est également réversible avec le temps de manière spontanée, dans une certaine mesure toutefois. Il est donc fondamental que les conditions de dépôt d'ITO soient assidument contrôlées (pour lui garantir d'excellentes propriétés intrinsèques) et les plus douces possibles afin d'assurer la compatibilité de l'intégration d'ITO vis-à-vis du système PV. Mais il est également crucial que ce dernier soit suffisamment stable et robuste, notamment à l'interface de type P afin que celle-ci soit intrinsèquement efficace, et que le système PV soit tolérant vis-à-vis de l'intégration de cet ITO. D'après les résultats en fin du **Chapitre IV (p. 213)**, il en ressort qu'**une exposition à la pulvérisation d'ITO moins intense (puissance) mais plus longue (recette B) s'avère plus délétère par rapport à une exposition plus intense mais plus courte (recette A).**

B. Perspectives

Le dispositif PV semi-transparent établi à l'issu de ces travaux de thèse, *i.e.* Verre / ITO / TFB / FACsPbIBr / PC₆₀BM / np-SnO₂ / ITO_{pulvérisé} (A) / Ag, permet d'atteindre des efficacités de l'ordre de 11 %. Ce système PV peut encore être sujet à de plus amples améliorations, où chacune des couches et interfaces qui le constitue peut faire l'objet d'optimisations plus approfondies afin que le système PV soit plus performant, stable et robuste pour une application en cellule semi-transparente et donc en cellule tandem. Ces optimisations peuvent se regrouper selon quatre catégories, la première portant sur l'interface de type P avec la pérovskite, la deuxième sur la couche pérovskite en elle-même, la troisième sur l'interface de type N avec la pérovskite et la dernière sur le système PV dans sa globalité.

1. L'interface TFB / pérovskite

La région de l'empilement qui apparaît la plus importante à modifier en premier lieu est l'interface de la couche pérovskite en contact avec l'HTL. Les difficultés d'élaboration de la couche active sur le TFB (ou HTL hydrophobe de manière générale) décrites dans le **Chapitre III (p. 99)** et l'instabilité au voisinage de cette interface [360] lors de l'intégration d'ITO mise en évidence dans le **Chapitre IV (p. 226)** indiquent en effet que cette interface demeure encore limitante pour l'accès à de meilleures performances PV (tant en efficacité qu'en stabilité), en dépit du travail fourni durant cette thèse. La qualité de celle-ci au niveau de l'extraction et du transfert des charges (mobilité électronique, alignement des niveaux d'énergie etc.) s'avère primordiale à améliorer (et à caractériser) pour aller dans ce sens. Outre le choix de l'HTL (ici le TFB), cela résulte essentiellement dans la maîtrise de la cristallisation de la couche pérovskite à cette interface (notamment dans les premiers nanomètres [428]), qui est influencée par la mouillabilité de la solution de précurseurs en pérovskite sur l'HTL. Plusieurs solutions sont possibles dont certaines ont été traitées et explorées ici en s'intéressant notamment au dépôt de la couche pérovskite (voir **p. 105-163**).

Pour aller plus loin, il est nécessaire de travailler sur l'interface en elle-même (ingénierie des interfaces) afin de s'affranchir en particulier de la nature hydrophobe du TFB. L'usage d'un traitement de surface, par plasma par exemple, afin de gagner en mouillabilité [204], [253] ou *via* l'ajout d'une couche intermédiaire aux propriétés hydrophiles [46], [233] permet d'assurer une meilleure formation de la couche pérovskite (qualité cristalline, homogénéité et conformité). **Le PFN-P2, avec ses propriétés amphiphiles ainsi que passivantes, semble d'ailleurs particulièrement intéressant** [71], [212]. Des caractérisations avancées permettant de sonder le voisinage de cette interface (*e.g.* la PL et ses dérivés come la TRPL, la DRX sous incidence rasante etc.) sont également requises afin d'évaluer précisément la qualité (électrique,

cristalline etc.) de cette dernière. Cela dit, cette option requiert une étape de fabrication supplémentaire (traitement de surface et/ou dépôt d'une couche très fines), ce qui est moins favorable pour évoluer vers une plus grande échelle.

Une solution serait alors de combiner les propriétés qui sont recherchées, à savoir le caractère de type P de l'HTL (*i.e.* niveaux d'énergie appropriés, conducteur vis-à-vis des trous etc.) et le caractère hydrophile [et passivant] de cette couche intermédiaire supplémentaire, en un seul et même matériau. Des copolymères sur mesure avec ces différents critères pourraient être envisageables combinant par exemple la fonction triphénylamine (caractéristique du PTAA) pour la position de la HOMO [334], [397], la fonction fluorène pour la mobilité électronique [252] et la fonction ammonium quaternaire (du PFN-P2, notamment) pour l'hydrophilie et la passivation. Le TFB se rapproche en quelque sorte de ce cas idéal puisqu'il possède déjà les deux premières fonctions chimiques, d'où son caractère prometteur et innovant dans cette discipline [251] et les diverses études réalisées avec ce matériau ici. Cependant, cela est relativement théorique car les propriétés réelles d'un tel matériau peuvent être éloignées de celles visées et l'aspect pratique (faisabilité de la synthèse organique, solubilité du composé final etc.) reste encore à mettre en œuvre.

Une autre option éventuelle serait donc de remplacer le polymère organique utilisé actuellement par un matériau issu d'une autre famille de matériau qui s'annonce prometteur dans ce domaine et qui ne semble pas souffrir de cette problématique d'hydrophobie : les molécules SAM. Elles ont en effet dernièrement prouvé leur efficacité tant en simple jonction [60], [254] qu'en tandem (pérovskite sur CIGS) [255] et ce, sans avoir recours à un traitement de surface ou à une couche intermédiaire. Amran Al-Ashouri *et al.* rapportent d'ailleurs **des performances PV plus élevées avec de tels matériaux, et en particulier avec du 2PACz, par rapport au PTAA. Le 2PACz permet justement d'obtenir avec la pérovskite une interface d'excellente qualité sur le plan électronique puisqu'il semble posséder une propriété de passivation telle qu'il n'engendre pas de pièges électroniques supplémentaires lorsqu'il est intégré au système PV** [255], contrairement à la très grande majorité des matériaux d'interface [213]. De plus, **les molécules SAM offrent également des avantages considérables sur le plan de la mise en œuvre et de leur potentiel industriel.** L'élaboration par voie solvant avec notamment le dip coating est en effet simple et bon marché à mettre en œuvre et peut également être employé à large échelle. Cette technique de dépôt permet donc de s'affranchir de la taille du substrat mais aussi de sa topographie (plane, rugueuse, texturée), idéal donc pour des tandems où la sous-cellule inférieure est texturée et ce, avec la garantie d'un dépôt conforme et homogène [255].

2. La couche pérovskite

Afin d'améliorer les dispositifs pérovskites ST développés durant cette thèse, et en particulier leur J_{sc} et leur V_{oc} , il est également capital de faire évoluer la couche

pérovskite FACsPbIBr employée. Il faut en effet promouvoir la formation de la phase pérovskite cristalline photosensible tant d'un point de vue qualitatif (gain théorique en V_{oc} , et FF) que quantitatif (maximise la J_{sc}) dans le but d'assurer une conversion énergétique efficace. La cristallisation de la couche pérovskite doit être attentivement contrôlée sur l'intégralité de son épaisseur, qui requiert d'ailleurs d'être suffisamment grande ($> 400-500$ nm [96]) pour collecter un maximum de photons (afin d'atteindre de préférence des J_{sc} supérieures à 20 mA.cm^{-2} dans l'objectif d'une application en tandem monolithique [199]). Pour cela, l'étape de formation/recuit de la couche pérovskite (et par extension, les paramètres de procédés) ainsi que la formulation de la solution de précurseurs en pérovskite (*i.e.* ingénierie des solutions ; voir **p. 23**) s'avèrent cruciaux.

Même si une optimisation de la croissance de la couche pérovskite a déjà été effectuée durant cette thèse avec le TEA et en particulier avec l'introduction du TSAR, cette étape de formation/recuit peut certainement encore être améliorée. Un recuit progressif en contrôlant encore davantage la température avant d'atteindre celle nominale (*i.e.* 80°C) peut effectivement être une possibilité pour accroître la maîtrise ainsi que la qualité de la cristallisation de la couche pérovskite [366], [418]. En outre, il serait également intéressant d'investiguer plus en détails les nouvelles phases cristallines qui se forment à basse température (φ_1 et φ_2) car elles sont peu répertoriées dans la littérature et leurs propriétés sont encore indéterminées [164]. **Connaître le rôle de ces phases au sein de la couche active (*e.g.* bénéfique, neutre), leur(s) influence(s) sur le système PV (*e.g.* passivation, extraction) ainsi que leurs caractéristiques (*e.g.* répartition dans la couche pérovskite, cinétique et température de formation) permettraient en effet d'éclairer un peu plus l'influence du TSAR.**

A l'inverse, la méthode d'un très court recuit thermique (de quelques secondes) peut aussi être envisagée. Par exemple, le recuit sous flash infrarouge semble faire ses preuves quant à l'obtention de couches pérovskites homogènes avec des tailles de grains exceptionnellement gros (diamètre supérieure à $10 \mu\text{m}$) [388]. Cette méthode a donc l'avantage d'être peu onéreuse en temps pour cristalliser la pérovskite mais évite également d'employer des équipements dédiés aux recuits thermiques standards (*e.g.* fours), ce qui est un atout d'un point de vue industriel.

En ce qui concerne la formulation de la solution de précurseurs en pérovskite, il semble important d'**employer une concentration suffisamment élevée ($\sim 1,25 \text{ mol.L}^{-1}$) pour promouvoir la qualité de formation de la couche pérovskite** [387], permettant par la même occasion d'atteindre une épaisseur suffisante pour maximiser la conversion des photons en électrons. De plus, **les ratios des éléments et espèces chimiques constitutives de la solution (*e.g.* DMF:DMSO et PbI_2 :DMSO) requièrent également une attention particulière** afin de les définir au mieux vis-à-vis de la cristallisation de la pérovskite et de donc vis-à-vis du système PV complet [396].

En outre, afin d'être dans la meilleure disposition possible, pour une application tandem notamment, il est nécessaire d'avoir un matériau pérovskite dans la bonne gamme d'énergie de bande interdite située aux environs de 1,7 eV [78], [141], en valeur inférieure pour des 2T et en valeur supérieure pour des 4T [357] (dépendant aussi de la sous-cellule jumelée [134] ainsi que de la présence ou non de texturation [78]). Ceci est réalisable *via* la modification des ratios I/Br notamment [137], mais les matériaux pérovskites dans cette gamme d'énergie sont moins stables [152], [154] que celle typiquement employée ici et qui est à environ 1,6 eV. Cependant, **le chlorure semble stabiliser des ratios I/Br qui ne le seraient pas en formant une pérovskite triplement halogénée [71], en plus d'avoir des propriétés de passivation dans et en surface de la pérovskite [71], [265]. C'est donc une voie d'amélioration envisageable et à fort potentiel en rajoutant par exemple du FACl dans la formulation actuelle** (et en l'optimisant ensuite).

Dans le même concept, des additifs peuvent être rajoutés avec notamment l'exemple des ions K^+ qui s'avèrent en effet efficaces pour diminuer la densité de défaut au sein de la couche pérovskite ainsi que l'hystérèse [82], [185]. Cette approche peut aussi employer d'autres éléments et espèces chimiques ou bien s'effectuer en aval une fois la couche pérovskite formée (voir **p. 35**).

Enfin, l'évolution du procédé actuel de dépôt de la couche pérovskite (enduction centrifuge) vers des procédés compatibles pour de plus grandes surfaces permettrait de gagner en compétitivité vis-à-vis des autres technologies PV. C'est justement en cours de développement au CEA avec un projet portant notamment sur le procédé d'enduction à filière à fente. Les perspectives mentionnées ci-avant sont donc à ajuster par rapport à cet autre procédé, mais l'idée même reste inchangée.

3. L'interface pérovskite / $PC_{60}BM$ et la couche de $np-SnO_2$

Parmi les améliorations qui sont envisageables pour nos cellules PV et pour la suite de cette thèse, il est aussi important de préciser quelques perspectives au sujet de l'interface de type N, même si cette dernière a été optimisée durant cette thèse. La bicouche $PC_{60}BM$ / $np-SnO_2$ remplit en effet très bien son rôle au sein du système PV, à savoir l'extraction rapide et efficace des électrons tout en bloquant les trous (niveaux d'énergie) et en assurant un bon transport et un transfert ohmique vers l'électrode. Elle permet par ailleurs de protéger la couche pérovskite lors du dépôt d'ITO par pulvérisation. Cependant, le $PC_{60}BM$ conduit à une absorption parasite prononcée au sein de l'interface de type N (voir **p. 196**), alors que cette dernière doit être la plus transparente possible, surtout dans le cas d'applications en dispositifs ST [78]. Néanmoins, étant donné ses propriétés intrinsèques et ses qualités vis-à-vis des matériaux pérovskites [189], [318], la couche de fullerènes reste à l'heure actuelle difficilement interchangeable (dans la structure de type P-I-N) avec un autre matériau [190].

L'interface avec la pérovskite peut toutefois être encore améliorée électroniquement parlant par passivation *via* l'usage de certains matériaux tels que le chlorure de choline ou du LiF [212]. Cela implique en revanche l'utilisation d'une couche et étape supplémentaire, alourdissant ainsi l'élaboration des cellules solaires. Se rapprocher du cas d'un matériau unique qui possède l'ensemble des qualités énumérées précédemment serait préférable, mais correspond à un cas idéal difficile à atteindre en pratique. Des molécules SAM de type N, avec un potentiel équivalent au 2PACz vis-à-vis de l'interface de type P, pourraient aussi être imaginées mais cela ne semble pas avoir encore été rapportées. Peut-être que le dépôt d'une solution mixte composée de PC₆₀BM et de molécules avec des propriétés de passivation complémentaire serait une piste prometteuse et plus simple à explorer.

D'ailleurs, sur le même concept du « deux en un », il a été montré que l'usage de notre solution commerciale de nanoparticules de SnO₂ peut faire bénéficier d'un effet de passivation détenu par l'agent dispersant présent dans la solution commerciale. **Il pourrait donc être envisagé d'adapter cet agent dispersant de sorte que ce dernier puisse accroître volontairement les performances du système en parallèle du dépôt de nanoparticules.** Des propriétés supplémentaires telles que la passivation, l'ajustement des niveaux d'énergie, le dopage local, la formation de dipôle à ou aux interfaces etc. sont susceptibles d'être apportées, sous réserve que le tensioactif en question soit compatible avec les matériaux pérovskites (dans le temps, sous sollicitation lumineuse et thermique ; vieillissement différentiel à effectuer). Cela ouvre donc la voie à une méthode d'amélioration et d'optimisation alternative lors de l'usage d'une dispersion de nanoparticules (SnO₂ ou autre, potentiellement).

Cela dit, la nature même de la couche sous forme de nanoparticules contraint un transport des charges plus résistif que si la couche était continue et compacte. D'ailleurs une telle morphologie permet d'obtenir des propriétés barrières et protectrices vis-à-vis des contraintes extérieures telles que l'eau, notamment [295]. Cela peut être réalisé par ALD par exemple, mais écarte cependant l'intérêt d'employer des nanoparticules, c'est-à-dire de réaliser des dépôts de manière plus accessible par voie liquide (et le potentiel d'appliquer un tensioactif sur mesure). **Une plus grande cristallinité des nanoparticules en elle-même pourrait en revanche s'avérer bénéfique pour les propriétés intrinsèques de la couche déposée ainsi que pour l'efficacité des dispositifs PV [98], [236].** Dans tous les cas, **il serait intéressant d'évaluer plus en profondeur différents np-SnO₂ (grades, fournisseurs et procédés de dépôt).**

4. Le système PV global

D'après les résultats du **Chapitre IV (p. 210)** pour un même système PV, les conditions de dépôts de la couche d'ITO influencent grandement la compatibilité de leur intégration en dispositif. De plus, les propriétés intrinsèques à la couche d'ITO (indices optiques n et k , et R_{\square}) dépendent aussi des conditions utilisées. Donc modifier une

recette pour optimiser les propriétés de cette couche peut altérer sa compatibilité vis-à-vis du système PV et *vice versa*. L'optimisation de l'intégration d'ITO doit donc être effectuée en prenant en compte cette intrication afin d'éviter de dégrader le système PV d'une part, et afin qu'il soit le plus performant possible d'autre part. Les modélisations et simulations optiques sont également requises dans ce dernier cas pour définir une épaisseur optimale à viser, par rapport à un système PV donné. **Détermination des indices optiques n et k de chacune des couches qui constituent le système PV global est une étape indispensable pour pouvoir appliquer ces modèles optiques.** Enfin, **afin d'atteindre l'épaisseur optimale qui résulte de ces modèles, il est conseillé, d'après les résultats obtenus au cours de cette thèse, de minimiser la durée d'exposition des cellules PV à la pulvérisation d'ITO.**

Dès lors que ces différentes optimisations auront été apportées, il sera intéressant et pertinent d'effectuer ensuite **des études de stabilité suivant la température, l'illumination et l'humidité ainsi que des intégrations en cellules tandems (pérovskite / SHJ) afin d'évaluer voire démontrer la robustesse de ces dispositifs pérovskites semi-transparentes et leur potentiel dans cette architecture.**

Annexes

A. Caractérisations J-V : stabilisation des mesures et nature des couches d'interface (pérovskite mixte)

Afin d'illustrer les durées de mesures J-V susceptibles d'être rencontrées avec dispositifs pérovskites mixtes, nous avons illustré en **Figure 128** l'évolution au cours des mesures J-V (*i.e.* du temps) différents systèmes PV.

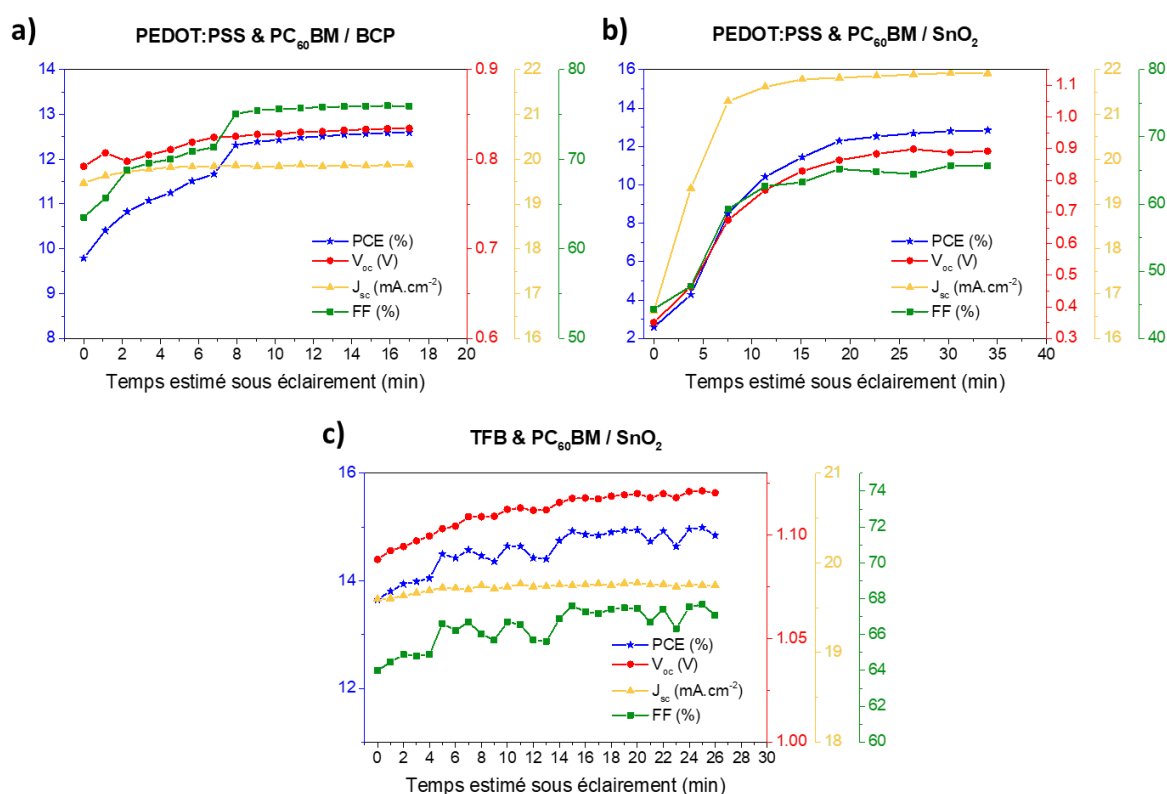


Figure 128 : Evolution au cours du temps des paramètres PV (PCE , V_{oc} , J_{sc} et FF) de trois systèmes PV pour la pérovskite mixte : (a) PEDOT:PSS & PC₆₀BM / BCP, (b) PEDOT:PSS & PC₆₀BM / SnO₂ et (c) TFB & PC₆₀BM / SnO₂.

Dans le cas des dispositifs comprenant le PEDOT:PSS comme HTL et la bicouche PC₆₀BM / BCP comme interface de type N, cette évolution est relativement modérée au fil du temps mais semble nécessiter une certaine durée de « light soaking » (~10 min) pour atteindre le palier de stabilisation *via* l'amélioration du FF en particulier (voir **Figure 128a**). Dès lors que le SnO₂ remplace la BCP, ce phénomène de light soaking prend une ampleur bien plus importante puisque la plage de variation à partir de l'état initial dépasse largement les 100 % relatif pour la plupart des paramètres PV (J_{sc} , V_{oc} et PCE notamment), comme le montre la **Figure 128b**. Le SnO₂ induit donc la

nécessité d'un « light soaking » considérable pour faire mûrir le dispositif. L'origine de ce phénomène reste assez obscure mais il semblerait d'après le fournisseur de la solution commerciale en SnO₂ que ces nanoparticules peuvent être activées par les UV. Toutefois, lorsque cet ETL est combiné avec le TFB, cette tendance est clairement atténuée dans son amplitude (voir **Figure 128c**). Cependant, afin d'atteindre le plein potentiel de la cellule solaire en question, il apparaît indispensable d'effectuer un « light soaking » de l'ordre d'une quinzaine de minutes voire plus. C'est principalement le FF et la V_{oc} qui augmentent très progressivement ; la J_{sc} étant quant à elle quasi constante et ce presque à l'état initial (voir **Figure 128c**). Il y a donc une synergie différente lorsque des couples HTL / ETL sont employés. Dans le cas du TFB, la progression est peu ample (à l'exception parfois du premier point de mesure) mais lente, d'où le temps conséquent consacré pour caractériser ces systèmes PV et la nécessité de les mesurer deux par deux.

B. Compléments relatifs aux dispositifs pérovskites réalisés avec le PTAA

Sont présentés dans cette annexe, des résultats additionnels issus d'acquisitions J-V sur des dispositifs pérovskites réalisés avec le PTAA comme HTL. Ils servent principalement à supporter la trame des résultats décrits dans le corps du manuscrit de thèse, notamment en **III.B.2.3 (p. 124-130)**.

B.1. Temps d'éjection de l'anti-solvant

En **Figure 129a**, nous rappelons l'empilement considéré. En **Figure 129b**, nous regroupons les courbes J-V relatives à l'étude en TEA accomplie ici sur couche PTAA afin de connaître la portée de son influence. L'anti-solvant utilisé ici est l'AE (volume utile constant de 150 μl), mais une condition a aussi été rajoutée dont l'anti-solvant est le CB, ceci afin de comparer avec les autres résultats et également de rappeler la condition initiale au départ de l'étude en TEA (15 s).

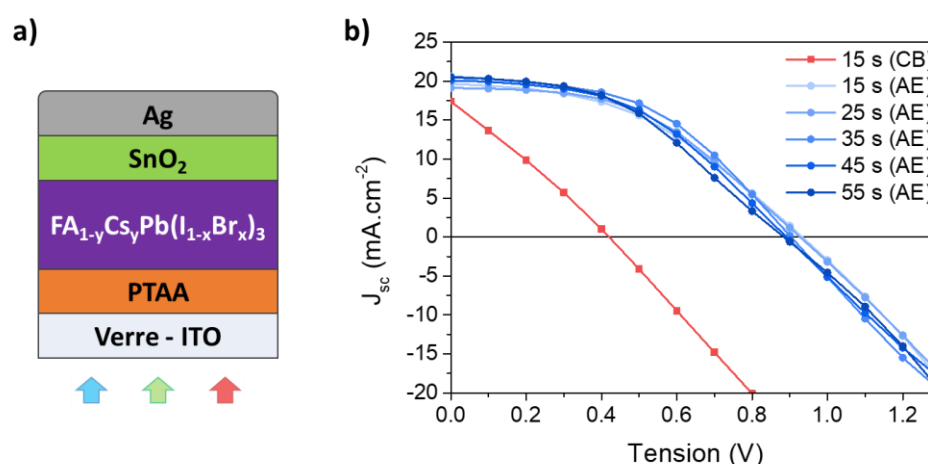


Figure 129 : (a) Schéma de l'empilement considéré en premier lieu et (b) courbes J-V typiques des acquisitions J-V effectuées sur les dispositifs pérovskites avec TEA avec en bleu l'AE et en rouge le CB (cellule avec un court-circuit prononcé).

D'après ces courbes J-V, l'ensemble des TEA testés conduisent à des performances en cellules globalement équivalentes lorsque l'AE est employé. Dans le cas du CB (TEA à 15 s), les dispositifs pérovskites sont intégralement en court-circuit ou le sont sévèrement comme l'illustre la **Figure 129b**. Les valeurs quantitatives sont quant à elles synthétisées en **Figure 130** et dans le **Tableau 24**.

Ces valeurs montrent que quel que soit le TEA employé, les différents paramètres J-V extraits de ces mesures J-V sont du même ordre de grandeur avec des efficacités comprises entre 7 et 8%. De très faibles variations et de potentielles tendances peuvent se distinguer.

Variation du temps d'éjection de l'anti-solvant (CB et AE)

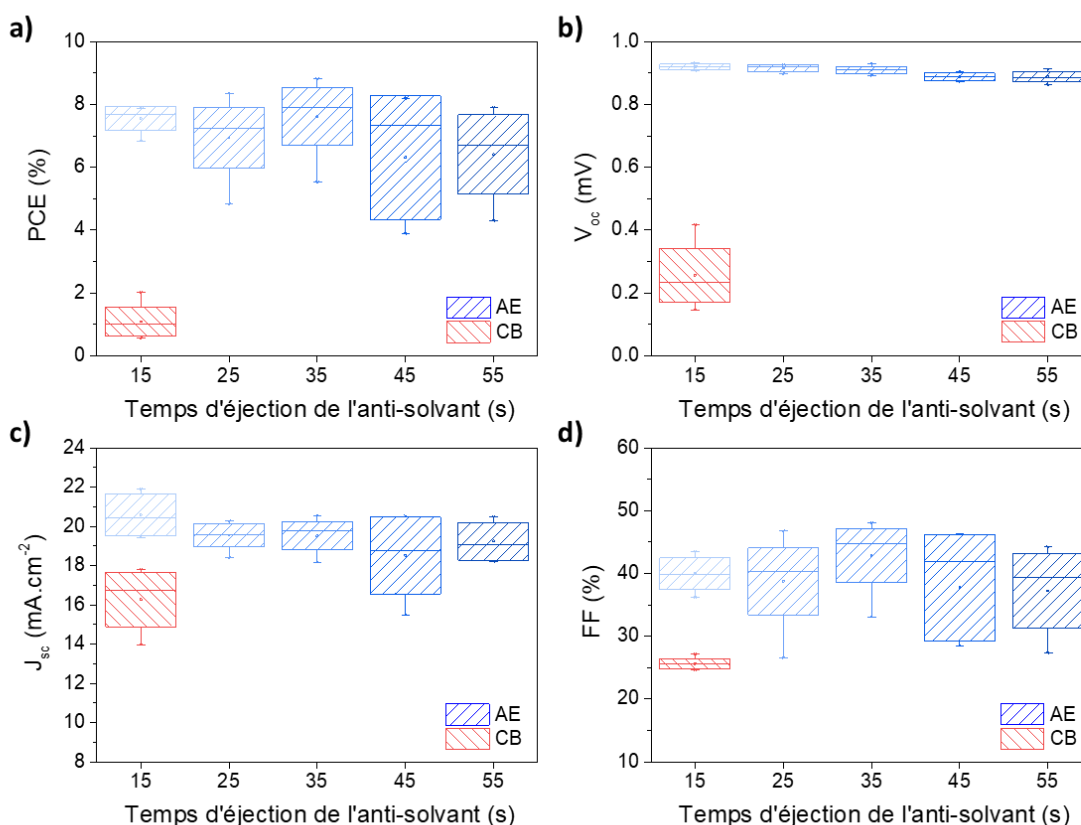


Figure 130 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de 0,34 cm²) réalisés en fonction du TEA (AE en bleu et CB en rouge). Ces résultats sont obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 6 cellules au total pour toutes les conditions dans le cas de l'AE exceptée celle à 35 s qui en compte 20 ; et 12 cellules ont été réalisées dans le cas du CB. L'ensemble de ces cellules a été réalisé lors de plusieurs campagnes de fabrication.

Tableau 24 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 130**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

TEA	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
15 s (CB)	0,256 ± 0,086 (0,418)	16,3 ± 1,4 (17,8)	25,6 ± 0,8 (27,1)	1,1 ± 0,5 (2,0)	12,8 ± 3,5 (17,5)	15,0 ± 3,5 (20,1)	16 ± 5 (25)
15 s (AE)	0,920 ± 0,009 (0,932)	20,6 ± 1,1 (19,4)	39,9 ± 2,5 (43,5)	7,6 ± 0,4 (7,9)	15,1 ± 1,7 (16,3)	25,8 ± 2,0 (23,3)	162 ± 66 (269)
25 s (AE)	0,916 ± 0,011 (0,927)	19,5 ± 0,6 (19,3)	38,8 ± 5,3 (46,7)	6,9 ± 1,0 (8,4)	18,5 ± 2,7 (22,0)	32,5 ± 8,9 (22,9)	216 ± 141 (559)
35 s (AE)	0,910 ± 0,010 (0,903)	19,5 ± 0,7 (20,3)	42,9 ± 4,3 (48,1)	7,6 ± 0,9 (8,8)	23,9 ± 8,3 (50,0)	26,3 ± 6,5 (18,8)	285 ± 125 (301)
45 s (AE)	0,888 ± 0,012 (0,891)	18,5 ± 2,0 (19,9)	37,7 ± 8,5 (46,3)	6,3 ± 2,0 (8,2)	25,8 ± 9,4 (33,5)	37,1 ± 16,5 (21,2)	229 ± 144 (354)
55 s (AE)	0,889 ± 0,017 (0,883)	19,2 ± 1,0 (20,2)	37,2 ± 6,0 (44,3)	6,4 ± 1,3 (7,9)	17,7 ± 4,1 (16,2)	34,5 ± 9,2 (24,4)	161 ± 94 (328)

En particulier, le FF semble être maximisé pour un TEA de 35 s (voir **Figure 130d**) avec

une valeur supérieure à 40 % en moyenne (voir **Tableau 24**). La V_{oc} semble aussi légèrement diminuer à mesure que le TEA est retardé (voir **Figure 130b** et **Tableau 24**), mais demeure en absolu faible avec des variations de l'ordre de la dizaine de mV. Ainsi, même si le PCE est équivalent quelle que soit le TEA, il en résulte que la condition à 35 s est légèrement au-dessus de celles des autres.

B.2. Volume de l'anti-solvant

A la suite des précédents résultats concernant le TEA, nous avons également investigué le volume de l'anti-solvant dans le but de connaître l'amplitude de son influence sur les performances en dispositifs pérovskites. La **Figure 131a** rappelle l'empilement considéré (qui est donc identique à ce qui précède) et la **Figure 131b** représente les courbes J-V acquises en fonction du volume de l'anti-solvant. Pour cette expérience, seul l'AE a été employé avec trois volumes différents : 100, 150 et 200 μl [64], [83] (150 μl étant celui par défaut, donc celui de référence). Les moyennes des résultats issus des mesures J-V correspondantes sont regroupées en **Figure 132** et dans le **Tableau 25**.

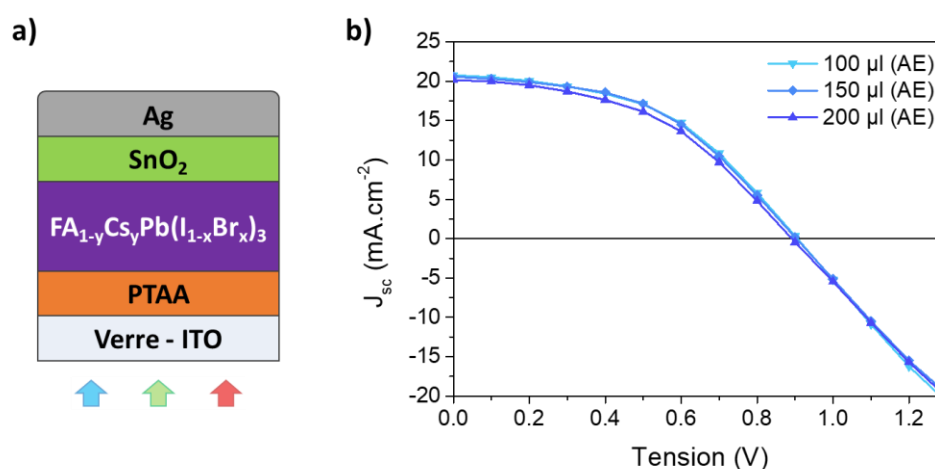


Figure 131 : (a) Rappel du schéma de l'empilement considéré et (b) courbes J-V typiques des acquisitions J-V effectuées sur les dispositifs pérovskites avec les différents volumes d'anti-solvant (AE uniquement).

Au regard de ces résultats, l'ensemble des paramètres J-V affiche des ordres de grandeur équivalents d'un volume d'anti-solvant à l'autre. En effet, les variations observées et les écart-types obtenus dans chaque condition sont relativement faibles. Ainsi, l'intervalle considéré pour le paramètre d'étude correspond à une large fenêtre de procédé quant à l'élaboration des couches et des dispositifs pérovskites. Peut-être qu'en s'intéressant exclusivement aux moyennes et médianes de chaque condition (**Figure 132** et **Tableau 25**), il est possible d'observer une tendance selon laquelle un volume

d'anti-solvant trop important tendrait à diminuer (très faiblement) les performances des cellules résultantes.

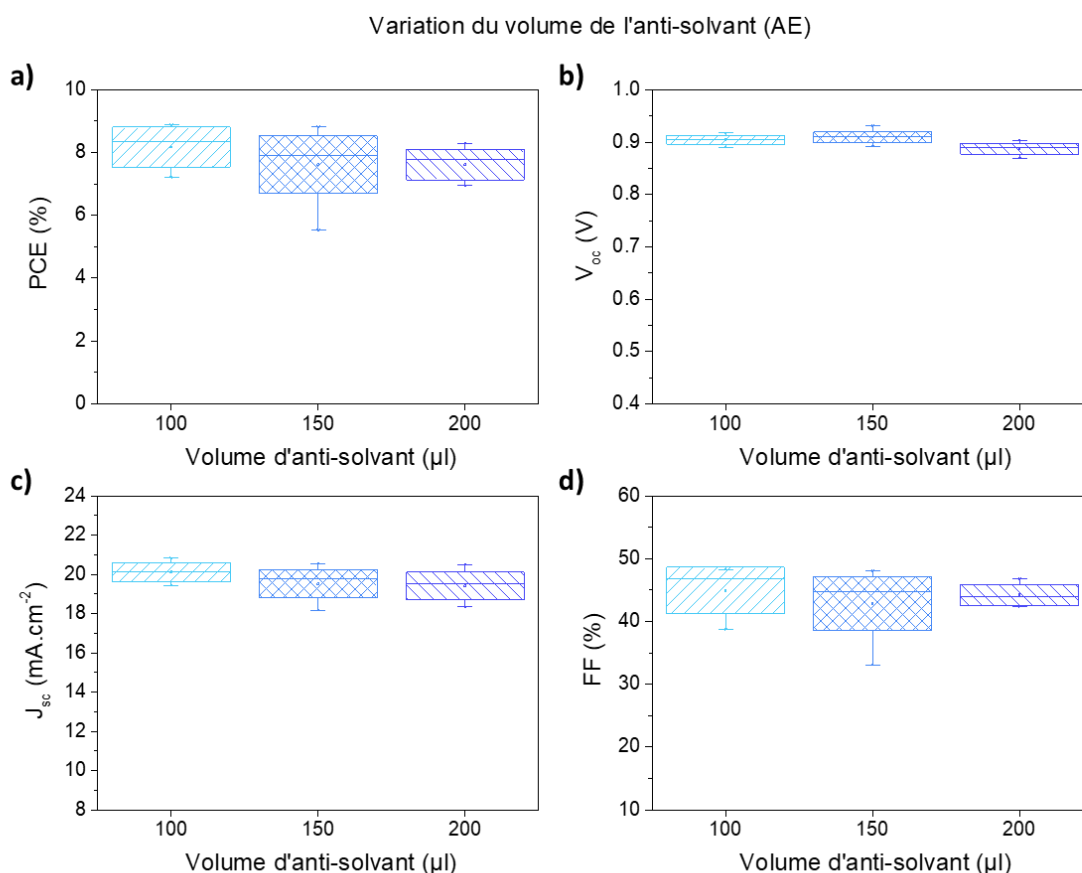


Figure 132 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés en fonction du volume de l'anti-solvant. Ces résultats sont obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant et s'appuient sur un nombre de 8 cellules au total pour chaque condition exceptée celle à $150 \mu\text{l}$ qui en compte 20. L'ensemble des cellules a été réalisé lors de plusieurs campagnes de fabrication.

Tableau 25 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 132**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Volume d'anti-solvant	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
100 μl (AE)	$0,904 \pm 0,009$ (0,905)	$20,1 \pm 0,5$ (20,5)	$45,0 \pm 47,8$ (3,7)	$8,2 \pm 0,6$ (8,9)	$23,4 \pm 7,3$ (38,2)	$21,6 \pm 3,6$ (18,0)	236 ± 100 (257)
150 μl (AE)	$0,910 \pm 0,010$ (0,903)	$19,5 \pm 0,7$ (20,3)	$42,9 \pm 4,3$ (48,1)	$7,6 \pm 0,9$ (8,8)	$23,9 \pm 8,3$ (50,0)	$26,3 \pm 6,5$ (18,8)	285 ± 125 (301)
200 μl (AE)	$0,887 \pm 0,010$ (0,892)	$19,4 \pm 0,7$ (19,9)	$44,2 \pm 1,7$ (46,8)	$7,6 \pm 0,5$ (8,3)	$20,5 \pm 4,5$ (27,0)	$23,7 \pm 2,8$ (19,7)	274 ± 67 (254)

En outre, comme il est explicité dans le corps du manuscrit de thèse (en **p. 125** et **p. 130**), les couches de PTAA et de SnO_2 ne sont pas optimales et peuvent donc atténuer les potentielles variations susceptibles de survenir en variant le volume de

l'anti-solvant (s'applique aussi avec le TEA). Améliorer ces interfaces pourrait donc permettre en quelque sorte une meilleure résolution de l'influence de ce(s) paramètre(s). Cela dit, en se basant sur les présents résultats, les performances restent équivalentes en fonction du volume de l'anti-solvant. Par conséquent, le volume de 150 μl a été conservé et fixé pour l'intégralité des campagnes de fabrication de cellules et de demi-cellules.

B.3. Variation d'épaisseur du PTAA

Cette partie porte sur une optimisation de l'épaisseur du PTAA. En effet, une solution concentrée à 10 mg.mL^{-1} dans du toluène a été initialement définie conduisant à une couche d'environ 45 nm (mesurés au profilomètre). Cette condition de dépôt et cette épaisseur sont relativement élevées comparées à la littérature [78], [202]. Les études rapportées préconisent d'employer des épaisseurs d'environ 10 nm voire moins [429], ceci en raison des pertes ohmiques lors du transport des charges dans cette couche qui a pour conséquence d'affecter le FF [64], [369]. Même si dans certaines études la couche de PTAA est dopée [83], [245] afin d'accroître sa conductivité (notamment avec du F4-TCNQ⁴⁸ pour la structure de type P-I-N) [76], [369] pour être moins sensibles à ces pertes résistives, le dopant ne s'avère pas toujours nécessaire [64] et se révèle même être source d'instabilité [204], [218] et d'hystérèse [253]. Par conséquent, une réduction de l'épaisseur de la couche de PTAA a été réalisée sans employer de dopant. L'influence de cette variation d'épaisseur sur les performances des cellules solaires résultantes a été étudiée en employant la bicouche PC₆₀BM / BCP comme interface de type N.

Pour se faire, trois concentrations en PTAA ont été testées avec 2, 5 et 10 mg.mL^{-1} (la dernière étant la référence initiale) et conduisent à des épaisseurs respectives de < 5, ~15 et ~45 nm, estimées au profilomètre. L'empilement des dispositifs pérovskites élaborés pour cette optimisation est schématisé en Figure 5a, où il est possible de remarquer que l'interface de type N est une bicouche de PC₆₀BM / BCP. Les courbes J-V qui découlent de ces trois concentrations sont représentées en **Figure 133b**. Les résultats issus des acquisitions J-V sont regroupés graphiquement en **Figure 134** et rassemblés dans le **Tableau 26**.

Les tendances montrent une amélioration des performances à mesure que la concentration en PTAA, et donc son épaisseur, diminue. En effet, le PCE grimpe progressivement (voir **Figure 134a**) passant de $8,1 \pm 2,5 \%$ (10 mg.mL^{-1}) à $12,0 \pm 1,9 \%$ (2 mg.mL^{-1}) en moyenne (voir **Tableau 26**). L'ensemble des paramètres J-V extraits sont d'ailleurs améliorés, en particulier pour le FF (voir **Figure 134d**), ce qui est donc en accord avec la littérature [64], [369]. Le FF augmente en effet fortement avec

⁴⁸ 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane.

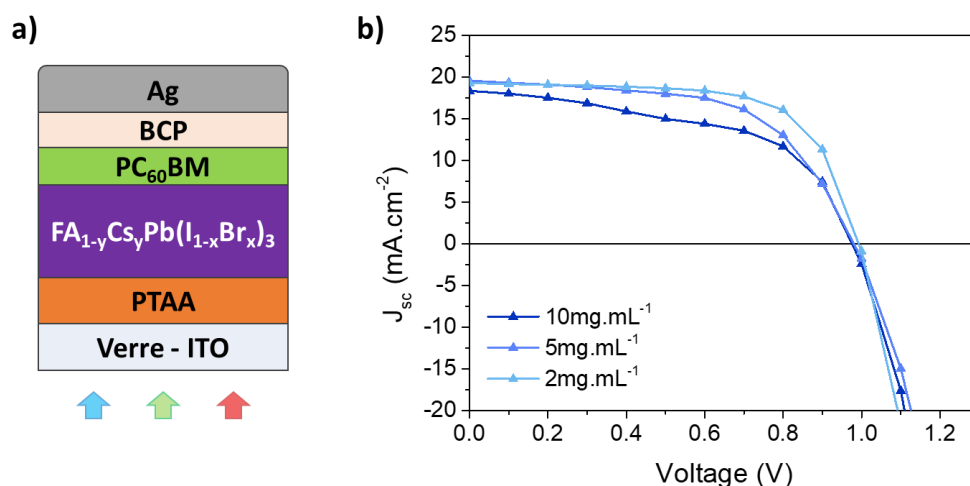


Figure 133 : (a) Schéma de l'empilement considéré dans cette sous-section de chapitre où HTL renvoie aux trois matériaux de type P : PTAA, PEDOT:PSS et TFB ; et (b) courbes J-V typiques des acquisitions J-V effectuées sur les dispositifs pérovskites avec trois concentrations différentes en PTAA (2, 5 et 10 mg.mL^{-1}), avec en insertion le même graphe mais sur une gamme de tension plus large afin de mettre en évidence le comportement des cellules pour des tensions plus élevées.

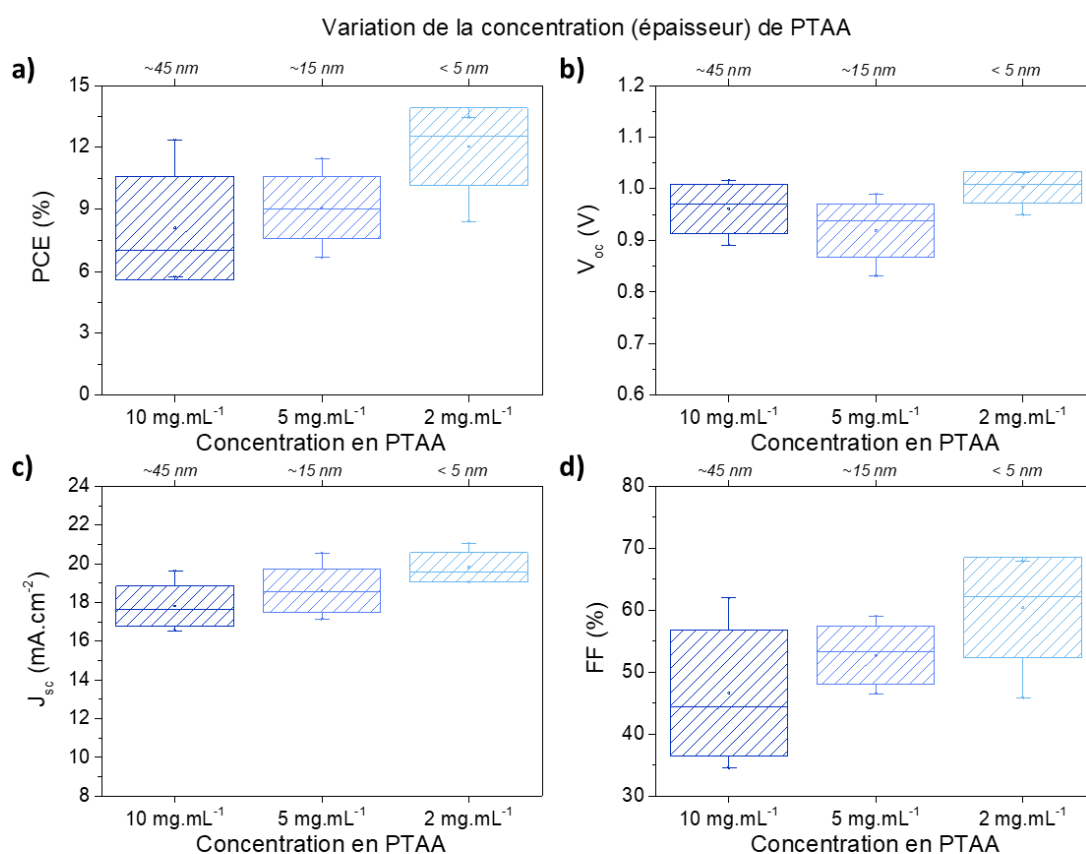


Figure 134 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés en fonction de la concentration en PTAA et obtenus avec un balayage en tension dans le sens

décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 8 cellules au total pour chaque condition et ont été réalisées lors d'une seule campagne de fabrication.

Tableau 26 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 134**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Concentration en PTAA	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω.cm ²)	R_{oc} (Ω.cm ²)	R_{sc} (Ω.cm ²)
10 mg.mL ⁻¹ (35 s)	0,961 ± 0,047 (1,017)	17,8 ± 1,0 (19,6)	46,6 ± 10,1 (62,0)	8,1 ± 2,5 (12,4)	3,11 ± 0,34 (3,55)	16,9 ± 4,5 (9,9)	481 ± 685 (1876)
5 mg.mL ⁻¹ (35 s)	0,919 ± 0,052 (0,989)	18,6 ± 1,1 (20,6)	52,7 ± 4,7 (56,4)	9,1 ± 1,5 (11,5)	2,82 ± 0,17 (2,96)	12,9 ± 1,2 (13,6)	478 ± 311 (165)
2 mg.mL ⁻¹ (35 s)	1,003 ± 0,031 (1,027)	19,8 ± 0,8 (19,5)	60,4 ± 8,1 (67,1)	12,0 ± 1,9 (13,4)	2,70 ± 0,16 (2,54)	9,1 ± 1,8 (7,4)	489 ± 245 (514)

une moyenne de 46,6 ± 10,1 % à 10 mg.mL⁻¹, de 52,7 ± 4,7 % à 5 mg.mL⁻¹ et de 60,4 ± 8,1 % à 2 mg.mL⁻¹ (dont le maximum est atteint à 67,1 %). De plus, cette augmentation se corrèle bien avec la diminution des pertes ohmiques comme l'attestent les valeurs de résistivités (R_s et R_{oc}) qui diminuent et qui sont compilées dans le **Tableau 26**.

Même si l'amplitude de variation est moindre qu'avec le FF, la V_{oc} ainsi que la J_{sc} semblent aussi augmenter à mesure que la concentration en PTAA diminue (voir respectivement **Figures 134b** et **134c**). Cette tendance peut être reliée à la conductivité du PTAA (mobilité de 4.10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹) pour ce qui est de la V_{oc} et à ses propriétés optiques pour ce qui est de la J_{sc} . Dans le premier cas, les pertes résistives au sein de la couche de PTAA sont en absolues plus élevées pour de plus grandes épaisseurs (voir **Tableau 26**), et conduit donc, par perte ohmique (loi d'ohm), à une V_{oc} plus faible en général. Dans le second cas, la faible transmittance du PTAA dans la gamme spectrale inférieure à 450 nm pour une forte épaisseur (voir **Figure 37c**) contraint la couche pérovskite de recevoir moins de photons et donc d'en convertir potentiellement en quantité moindre, d'où une J_{sc} globalement plus faible à 10 mg.mL⁻¹. Par conséquent, la réduction de l'épaisseur de PTAA s'avère effectivement bénéfique en particulier pour diminuer les pertes résistives augmentant ainsi le FF, notamment [64], [369].

B.4. Problématique de reproductibilité (synergie du PC₆₀BM avec le PTAA)

Cette partie de l'annexe B traite d'un point un peu différent par rapport à ce qui précède et porte sur une problématique de mise en œuvre qui a été rencontrée lors des travaux de thèse réalisés dans le cas du PTAA. Cette problématique se manifeste notamment lorsque le PC₆₀BM est couplé avec le PTAA comme HTL pour élaborer des dispositifs pérovskites. La **Figure 135a** illustre l'empilement dont il est question et la **Figure 135b** montrent les courbes J-V qui sont possibles d'être observées avec cet

empilement. Différents comportements J-V peuvent donc être constatés et corrélés avec les aspects visuels de ces cellules en regardant ces dernières du côté verre (voir photo de gauche insérée en **Figure 135b**). Les propriétés de photoluminescence du dispositif pérovskite se superposent également à ces aspects différents (voir photo de droite insérée en **Figure 135b**). La région verte est effectivement beaucoup plus intense en PL que la région violette et conduit à des comportements J-V très différents. Par conséquent les résultats associés à ces dispositifs pérovskites demeurent intrinsèquement distribués et parfois non reproductibles, d'où l'intérêt accru de s'intéresser davantage au développement des cellules avec le TFB plutôt qu'avec le PTAA, notamment dans la configuration semi-transparente. Par ailleurs, les cellules avec un comportement anormal (allure J-V en forme de « cuvette » et PCE aberrant, affichée en vert en **Figure 135b**) n'ont pas été prises en compte pour les résultats présentés dans le corps de ce manuscrit de thèse (en p. 127-128).

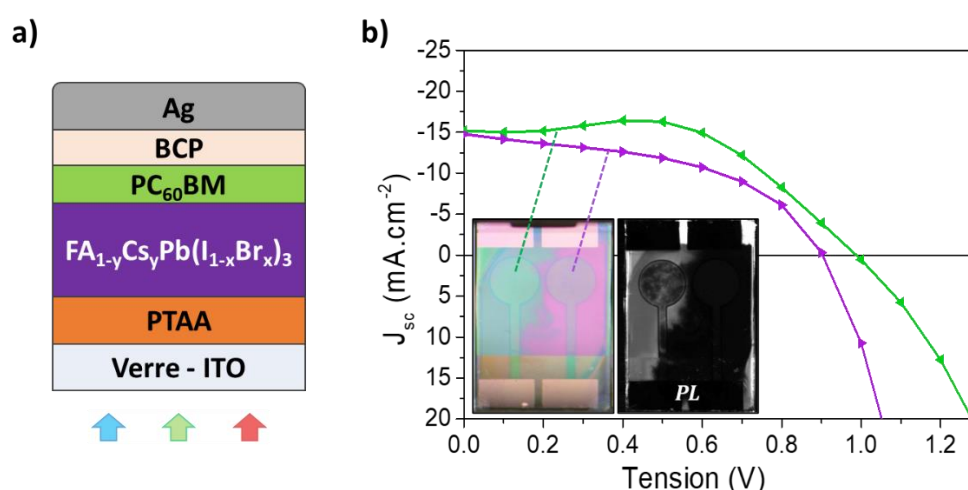


Figure 135 : (a) Schéma de l'empilement considéré avec la bicouche $PC_{60}BM / BCP$ comme interface de type N et (b) courbes J-V qui illustrent les différents comportements qui peuvent être obtenus pour une même condition avec le même empilement considéré, témoignant de la dispersion des résultats qui en découlent. Les allures des courbes J-V ont pu être corrélées avec l'aspect visuel des cellules observées en réflexion du côté verre (photo insérée à gauche) où deux couleurs peuvent être distinguées (vert à gauche et violet à droite), mais aussi à l'aide de la PL en imagerie (photo insérée à droite ; vue côté verre) où les mêmes régions sont observées par une différence d'intensité de PL (claire à gauche et sombre à droite).

En ce qui concerne ce phénomène, il semblerait que ce soit dû à une problématique d'interface entre la couche de PTAA et la couche pérovskite, où un décollement s'opérerait précisément à ce niveau. Ce décollement introduirait un espace vide (air) entre ces deux couches et serait ainsi responsable d'une interférence optique visible à l'œil (voir **Figure 135b**) et au microscope optique (voir **Figure 136**), d'où cette couleur violette. Le mécanisme de ce phénomène reste mal compris mais l'origine viendrait probablement de la compatibilité médiocre de la solution de précurseurs en pérovskite sur la couche de PTAA. Cette compatibilité médiocre induirait une mauvaise

« accroche » de la couche pérovskite ainsi que potentiellement une cristallisation de plus faible qualité pour cette couche. L'imagerie en PL, ainsi que des clichés photos standards (voir **Figure 137**) ont permis de mettre en évidence que c'est le CB (présent dans la solution de PC₆₀BM) qui conduit à ce phénomène optique (reflets violets et zones sombres en PL). Le CB réussirait donc à passer au travers de la couche pérovskite dissolvant le PTAA par endroit (qui serait alors éliminé ou non) conduisant ainsi au décollement supposé entre les deux couches à cette interface. Néanmoins, le CB aurait simplement un rôle d'exacerbation de ces inhomogénéités (voir **Figure 137b**) car il est possible de constater que de telles inhomogénéités existent déjà, particulièrement visibles en PL, et ce sans que le CB ait été appliqué (voir **Figure 137a**). D'où la description plus haut du mécanisme qui résulterait probablement de cette mauvaise compatibilité entre le PTAA et la solution de précurseur en pérovskite. Ce type de phénomène ne s'opère en revanche pas avec le PEDOT:PSS et, étonnamment, n'a aussi jamais été observé dans le cas du TFB.

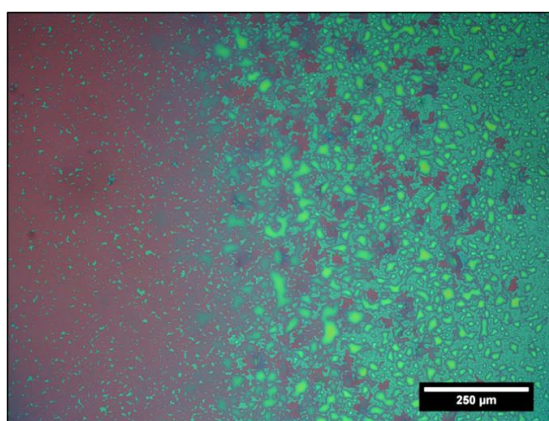


Figure 136 : Cliché pris au microscope optique en mode réflexion (côté verre) de l'échantillon présent sur la photo insérée en **Figure 135b** et ce à la frontière entre les deux aspects.

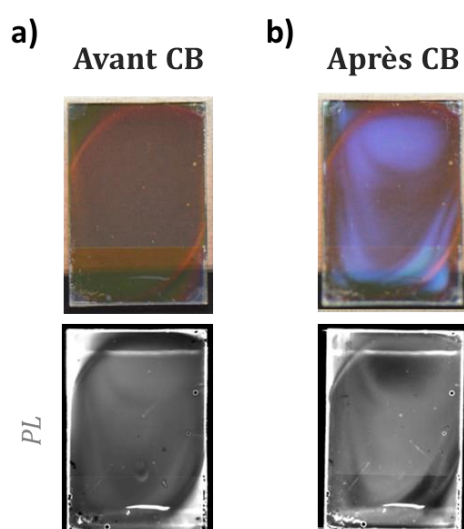


Figure 137 : Clichés standards côté verre (en haut) et clichés en PL côté couches (en bas) d'un même échantillon en demi-cellule (Verre / ITO / PTAA / FACsPbIBr) pour (a) avant et (b) après enduction centrifuge du CB (le protocole employé pour l'enduction centrifuge du CB seul est identique au dépôt de la solution de PC₆₀BM).

C. Traitement de surface au DMF et couche de TFB

Dans cette annexe, nous exposons quelques résultats relatifs à l'importance de l'utilisation du TFB et à l'influence du traitement de surface réalisé par coton-tige imbibé de DMF. La condition de référence est celle qui a été retenue en fin du **Chapitre III** en **p. 164** (pérovskite à 1,15 mol.L⁻¹, TEA à 35 s, temps de séchage de 20 min avant recuit thermique d'une heure à 80 °C). La **Figure 138a** présente ainsi l'empilement qui est considéré dans cette annexe (avec ou non la présence de l'HTL pour les besoins de cette annexe). En effet, trois conditions ont été réalisées et sont : celle comprenant la couche de TFB avec l'imprégnation de DMF par coton-tige (condition de référence), celle comprenant uniquement l'imprégnation de DMF par coton-tige directement sur l'ITO (pas de couche de TFB donc), et celle ne comprenant ni la couche de TFB ni l'imprégnation de DMF. Les courbes J-V correspondant à ces trois conditions sont illustrées en **Figure 138b**. Le **Tableau 27** regroupe les caractéristiques J-V extraits de ces mêmes courbes J-V. D'après ces résultats, il est clair que l'absence de TFB conduit à une perte en efficacité des dispositifs pérovskites (voir **Figure 138b**), passant d'environ 15,5 % avec à environ 10 % (**Tableau 27**). Les paramètres J-V qui sont les plus impactés sont la V_{oc} (> 1,1 V avec vs < 1,0 V sans) et le FF (environ 69 % vs environ 50 % sans), la J_{sc} restant inchangée. De plus, l'application ou non de l'imprégnation de DMF par coton-tige ne semble pas avoir d'effet sur les résultats en cellules solaires puisqu'ils sont équivalents l'un l'autre (voir **Figure 138b** et **Tableau 27**).

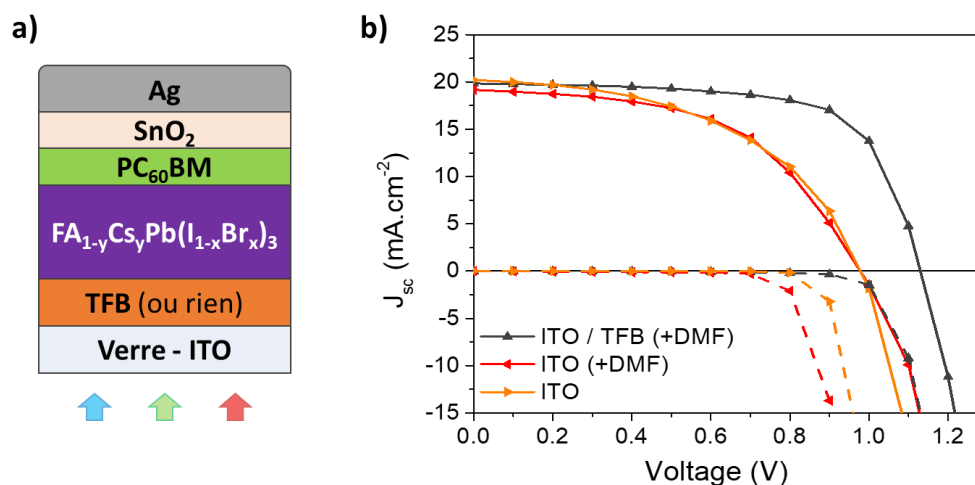


Figure 138 : (a) Schéma de l'empilement considéré ici avec le TFB comme HTL et la bicouche PC₆₀BM / SnO₂ comme ETL et (b) courbes J-V des acquisitions J-V effectuées sur les dispositifs pérovskites correspondant à trois cas de figures : TFB avec imprégnation de DMF (au coton-tige), aucun TFB mais avec imprégnation de DMF de la couche d'ITO et aucun TFB sans imprégnation de DMF.

Par conséquent, la présence de TFB est bénéfique pour élaborer des dispositifs pérovskites plus performants où le flux des charges au travers de l'interface de type P

est améliorée (gain V_{oc} et FF). Les deux dernières conditions permettent d'ailleurs d'affirmer que ce n'est pas le traitement de surface par coton-tige imbibé de DMF qui est responsable de cette amélioration, mais qu'elle est bien attribuée par la présence du TFB. Ces résultats mettent aussi en évidence que, malgré une méthode relativement lourde (car appliquée mécaniquement par coton-tige) et d'une couche de TFB très fine (2 à 5 nm), ce traitement de surface ne semble pas éliminer cette dernière. Ainsi, la couche de TFB persiste même après imprégnation de DMF par coton-tige et possède un rôle crucial pour les performances en dispositifs pérovskites.

*Tableau 27 : Résultats issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) présents en **Figure 138b** (une seule cellule considérée) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces cellules ont été réalisées lors de plusieurs campagnes de fabrication.*

Condition	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{oc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{sc} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
ITO / TFB (+DMF)	1,134	20,0	68,7	15,5	4,55	9,6	1897
ITO (+DMF)	0,978	19,5	52,2	10,0	3,08	16,8	218
ITO	0,979	20,1	49,4	9,7	2,07	15,2	331

D. Effet de la concentration en pérovskite mixte sur les performances PV

Cette annexe apporte des informations complémentaires au sujet de l'influence de la concentration de la solution de précurseurs en pérovskite sur les performances PV des dispositifs pérovskites.

Les dispositifs considérés ici correspondent à l'empilement schématisé en **Figure 139a**, où l'HTL est le PEDOT:PSS (plus simple à la mise en œuvre en s'affranchissant de la problématique d'interface ; voir **Annexe B.4**) et l'ETL est la bicouche PC₆₀BM [20] / SnO₂ [20] (voir **p. 203**). Les concentrations étudiées sont de 0,87 et 1,15 mol.L⁻¹. Les courbes J-V typiques correspondantes sont tracées en **Figure 139b**. La synthèse des résultats issus des acquisitions J-V est illustrée en **Figure 140** et regroupée dans le **Tableau 28**.

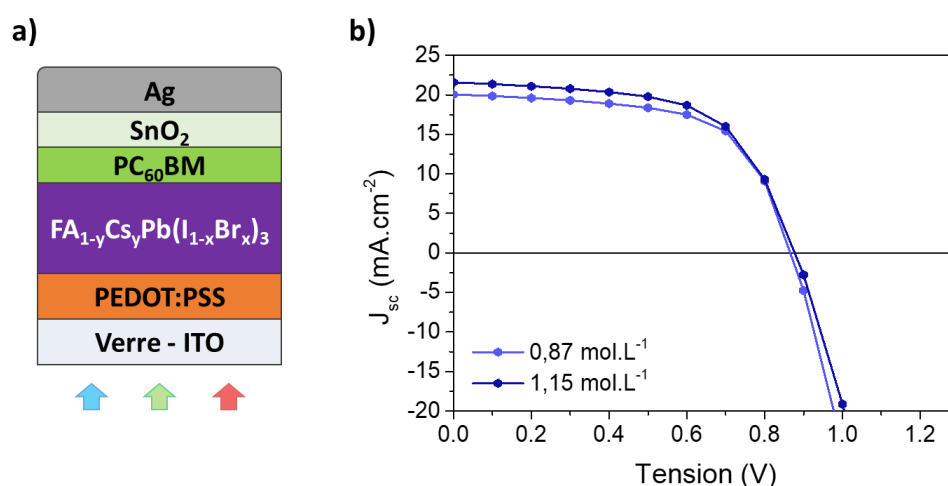


Figure 139 : (a) Schéma de l'empilement considéré pour cette étude faisant suite à l'optimisation de l'interface de type N (voir **p. 194**), et (b) courbes J-V typiques des dispositifs pérovskites élaborés dans cet empilement en fonction de la concentration de la solution de précurseurs en pérovskite (concentration en plomb) et avec un balayage en tension dans le sens décroissant.

Comme attendue, la J_{sc} est effectivement améliorée en augmentant la concentration en pérovskite (voir **Figures 139b** et **140c**), puisque cela conduit à une plus grande épaisseur passant d'environ 260 nm pour 0,87 mol.L⁻¹ à environ 400 nm pour 1,15 mol.L⁻¹. Ici, une amélioration de près de 2 mA.cm⁻² peut être relevée avec ce gain d'épaisseur (voir **Tableau 28**). Par ailleurs, bien que les variations soient faibles, il est possible de noter que le FF et la V_{oc} sont également sensiblement améliorés (voir respectivement **Figures 140b** et **140d**, et **Tableau 28**). Etant donné que la quantité de matière en pérovskite disponible est plus importante avec une concentration à 1,15 mol.L⁻¹, cela permettrait une meilleure formation et cristallisation de la pérovskite

d'où une tendance vers de meilleures FF et V_{oc} [107] (voir **Tableau 28**). Ainsi, il en résulte une plus grande efficacité pour une concentration en pérovskite à $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (voir **Figure 140a**), avec un gain absolu un peu supérieur à 1 % en moyenne dans le cas de ces cellules PV (voir **Tableau 28**). D'où la poursuite des travaux de thèse avec une concentration en pérovskite de $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en **III.B.3** (p. 130) et en **IV.B.2** (p. 209).

Influence de la concentration de la solution précurseur en pérovskite sur les résultats J-V

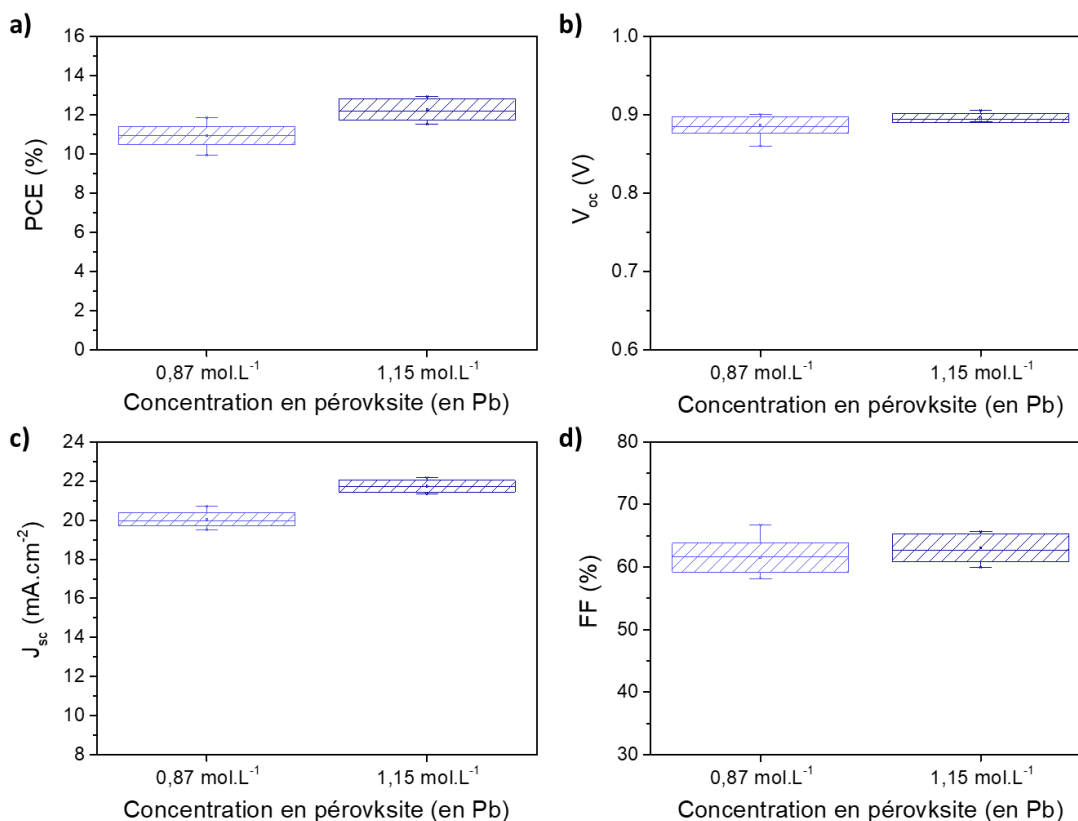


Figure 140 : Moyennes (points), médianes (traits) et écart-types (boîtes) des résultats de (a) PCE, (b) V_{oc} , (c) J_{sc} et (d) FF issus des mesures J-V des dispositifs pérovskites (surface active de $0,34 \text{ cm}^2$) réalisés avec la bicouche $\text{PC}_{60}\text{BM} / \text{SnO}_2$ optimisée en fonction de la concentration de la solution de précurseurs en pérovskite (concentration en plomb) et obtenus avec un balayage en tension dans le sens décroissant. Ces résultats s'appuient sur un nombre de 15 et de 6 cellules au total pour, respectivement, les conditions à $0,87$ et $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$. L'ensemble de ces cellules a été réalisé sur plusieurs campagnes de fabrication.

Tableau 28 : Moyennes et écart-types des paramètres PV illustrés en **Figure 140**. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la cellule championne obtenue pour chacune des conditions testées.

Concentration en pérovskite	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{oc} (Ω .cm ²)	R_{sc} (Ω .cm ²)
0,87 mol.L ⁻¹	0,887 ± 0,010 (0,892)	20,1 ± 0,3 (19,9)	61,5 ± 2,3 (66,7)	10,9 ± 0,5 (11,8)	3,59 ± 0,63 (3,43)	9,0 ± 2,4 (6,2)	317 ± 60 (460)
1,15 mol.L ⁻¹	0,896 ± 0,006 (0,906)	21,7 ± 0,3 (21,9)	63,0 ± 2,2 (65,4)	12,3 ± 0,6 (12,9)	3,99 ± 0,38 (3,45)	8,8 ± 2,1 (6,8)	424 ± 42 (505)

E. Résultats des caractérisations complémentaires relatives à l'étude de la synergie TEA & TSAR

Dans cette annexe, sont regroupés les résultats détaillés des caractérisations correspondant à l'étude de la combinaison des paramètres de procédé TEA et TSAR. Les analyses et interprétations relatives à cette étude demeurent inchangées, il s'agit ici de décrire et compléter le développement présenté en **p. 144-149** et **p. 160-163**.

La **Figure 141a** présente ainsi les diffractogrammes des couches pérovskite en demi-cellule pour les six conditions étudiées : TEA de 5, 15 et 35 s combiné au TSAR de 0 et 20 min. Un agrandissement aux faibles angles de diffraction est aussi présenté en **Figure 142a** pour plus de lisibilité. Les paramètres d'aires, ratios d'aires et de largeurs à mi-hauteur issus des pics de diffraction des différentes phases cristallines détectées (notamment la FACsPbI₂Br) sont regroupés en **Figures 141b** à **141e**. Également, les spectres d'absorbance respectifs et les énergies des transitions optiques qui ont été extraites de ces derniers sont respectivement regroupés en **Figures 142b** et **142c**.

Des observations analogues à ce qui avait été présenté dans le corps du développement (voir **p. 149-160**) peuvent être effectuées avec ces résultats. Tout d'abord, l'ajout du TSAR conduit, quel que soit le TEA, à une qualité et une quantité cristalline moindres au regard de la phase pérovskite FACsPbI₂Br, d'après les **Figures 141b** (diminution de l'intensité du pic principal relatif à la phase pérovskite), **141d** (couche pérovskite moins orientée selon (001) au profit de l'orientation selon (111)) et **141e** (largeur à mi-hauteur plus grande, *i.e.* une cristallinité plus faible). Cela dit, les variations des différents paramètres extraits en DRX mettent en évidence de manière systématique la présence d'un maximum (voir **Figure 141b**), ou minimum suivant le paramètre considéré (voir **Figures 141d** et **141e**), pour la condition à « 15 s & 20 min », indiquant une meilleure qualité (et quantité) cristalline obtenue pour cette condition. Cela s'observe d'ailleurs sur les spectres d'absorbance en **Figure 142b** où l'absorbance est en effet plus forte en comparaison avec celles des autres conditions avec TSAR. Ces dernières conditions sont donc *a priori* moins favorables pour de meilleurs performances PV. Cependant, cela ne s'observe pas avec les mesures J-V puisque de hauts PCE peuvent être obtenus alors que des caractéristiques cristallines et optiques sont moindres (*e.g.* « 5 s & 0 min » et « 35 s & 20 min »). De plus, les variations cristallines de la phase pérovskite FACsPbI₂Br avec le TEA et le TSAR ne se corrèlent pas clairement avec les tendances J-V. Par exemple, les largeurs à mi-hauteur sans et avec TSAR conservent les mêmes variations dictées par le TEA (voir **Figure 141e**), alors que les performances PV ne suivent pas cette tendance. De même, les variations d'amplitude de l'aire de pic de diffraction principal relatif à la pérovskite (voir **Figure 141b**), ne correspondent pas à ce qui est observé en mesures J-V en fonction du « TEA & TSAR ».

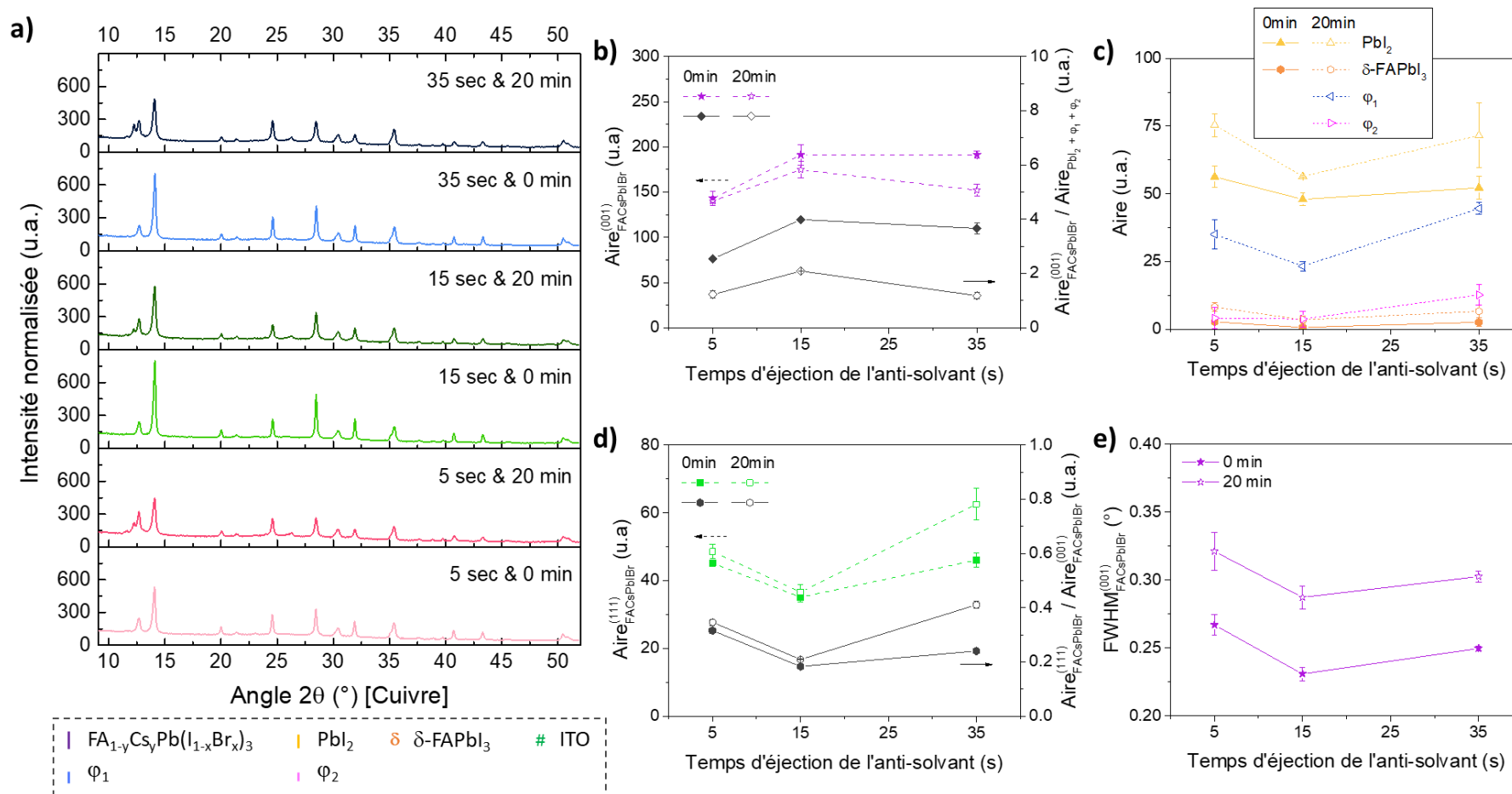


Figure 141 : (a) Compilation des diffractogrammes des couches pérovskites (en demi-cellules) élaborées en variant le TEA et le TSAR avec : (b) les aires des pics de diffraction principaux relatifs à la phase pérovskite $FA_{1-y}Cs_yPb(I_{1-x}Br_x)_3$ superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (001) et du $PbI_2 + \Phi_1 + \Phi_2$; (c) les aires des pics de diffraction principaux relatifs aux phases PbI_2 , δ -FAPbI₃, Φ_1 et Φ_2 ; (d) les aires des pics de diffraction relatifs à l'orientation cristalline de la pérovskite selon (001) superposées aux ratios de ceux de la pérovskite selon (111) et selon (001); et (e) les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction principaux de la phase pérovskite (selon (001)).

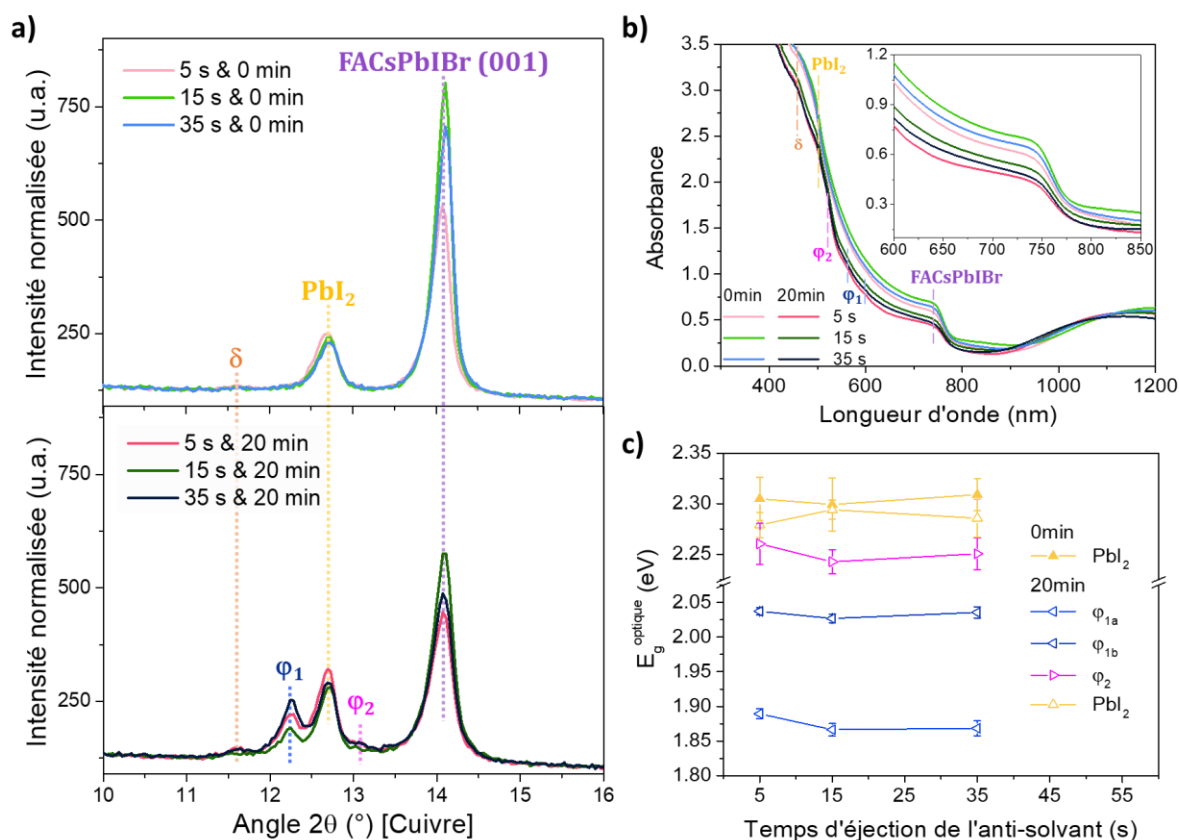


Figure 142 : (a) Diffractogrammes aux faibles angles des couches pérovskites en demi-cellules en fonction du TEA (5, 15 et 35 s) et du TSAR (0 min en haut et 20 min en bas) ; (b) spectres d'absorbances de ces mêmes échantillons (agrandissement du seuil d'absorption de la pérovskite en insertion) ; et (c) énergies de bande interdite optique des phases cristallines (autres que la FACsPbIBr et la δ -FAPbI₃), extraites de ces spectres d'absorbance (méthode de Tauc).

Toutefois, une corrélation entre les variations de l'orientation selon (111) et les variations de la V_{oc} peut être suggérée, car la **Figure 141d** témoigne que cette orientation est affectée par le TSAR seulement pour un TEA de 35 s, tout comme la V_{oc} (voir **Figure 62b**). Cependant, cette orientation n'est pas rapportée pour favoriser ce paramètre PV puisqu'elle est plus susceptible que les autres orientations d'engendrer davantage de défauts en surface de la pérovskite [202], laissant plutôt penser à une correspondante fortuite.

En outre, les deux nouvelles phases cristallines, ϕ_1 et ϕ_2 , déjà introduites en **p. 154** apparaissent également avec le TSAR pour tous les TEA étudiés. Elles s'observent en effet en DRX (voir **Figures 141** et **142a**) ainsi qu'en absorbance (voir **Figure 142b**). Il est alors également possible qu'elles aient une influence sur l'amélioration des performances PV des cellules pérovskites, avec potentiellement une propriété de passivation, comme il a été suggéré dans le corps du manuscrit de thèse. Cela dit, leur présence n'implique pas systématiquement de meilleures efficacités en dispositifs puisque la condition « 5 s & 20 min » ne semble pas y être sensible (voir **Figure 62a**). De plus des variations sont notables en fonction du TEA pour les aires des pics de

diffraction des phases cristallines détectées en DRX (voir **Figure 141c**). Cependant, les tendances relatives à ces variations ne soutiennent là-aussi les tendances J-V (voir les variations relatives au PbI_2 ou à φ_2 , par exemple).

Toutefois, la quantité de la phase φ_2 avec le TSAR étant un peu plus élevée avec un TEA de 35 s et constante pour les autres TEA (voir **Figure 141c**), il est éventuellement possible d'y voir un lien avec cette amélioration de la V_{oc} (constatée uniquement à 35 s avec l'ajout du TSAR), même si cette phase demeure en absolue relativement faible car peu détectée en DRX (voir **Figures 141c** et **142a**). Ainsi, même s'il est plus probable que cette phase ne soit pas une cause prépondérante dans l'amélioration des performances PV, il n'est en revanche pas à exclure qu'une influence de cette phase s'exerce sur les propriétés de la couche pérovskite.

Cela dit, en ce qui concerne les transitions optiques (du PbI_2 , de φ_1 et de φ_2), les valeurs énergétiques qui en ont été extraites demeurent globalement équivalentes en fonction du TEA (voir **Figure 142c**), si ce n'est un léger excentrisme dans le cas du TEA à 5 s (en présence du TSAR).

Pour conclure cette annexe, les résultats issus de la DRX ainsi que leurs analyses ne permettent pas de soutenir et d'expliquer intégralement à eux-seuls cette synergie entre le TEA et le TSAR.

F. Masque J-V

Les acquisitions J-V à l'aide du simulateur solaire en boîte à gants ont été effectuées soit sans ombrage (voir **Chapitre III, p. 74**), soit avec ombrage (voir **Chapitre IV, p. 168**) *via*, respectivement, sans ou avec l'usage d'un masque J-V. Ce dernier est utilisé dans le but de pouvoir comparer les densités de courant (en particulier la J_{sc}) des cellules PV sans et avec l'intégration de l'ITO pulvérisé, puisque des surfaces actives sont différentes d'une configuration à l'autre (0,34 et 0,91 cm²). La **Figure 143** illustre le masque J-V dont l'ouverture circulaire est de $0,131 \pm 0,004$ cm² et dont l'épaisseur est d'environ 0,02 cm (aux abords de l'ouverture). Un morceau de scotch argent est positionné sur ce masque J-V, comme illustré sur la photo du centre en **Figure 143**, et qui se rabat sur l'autre face du masque afin d'assurer le contact électrique entre les électrodes de la cellule PV et les pinces crocodiles. Ce scotch argent est particulièrement important dans le cas des mesures J-V effectuées avec une illumination côté ITO pulvérisé, car dans cette configuration de mesure, la cellule fait face au masque J-V. C'est-à-dire que les couches sont en contact avec le masque et ne sont donc pas directement accessibles électriquement par une pince crocodile (pour le « bas » de la cellule). Sans scotch argent, la pince crocodile ne pourrait en effet pas être en contact avec l'électrode métallique de la cellule PV puisque la pince toucherait d'un côté le substrat verre et de l'autre le masque J-V (voir le cadre en pointillé jaune en **Figure 143**). La pince permet d'ailleurs de plaquer le masque contre la cellule pour que les deux soient solidaires et qu'il n'y ait pas d'espacement entre eux.

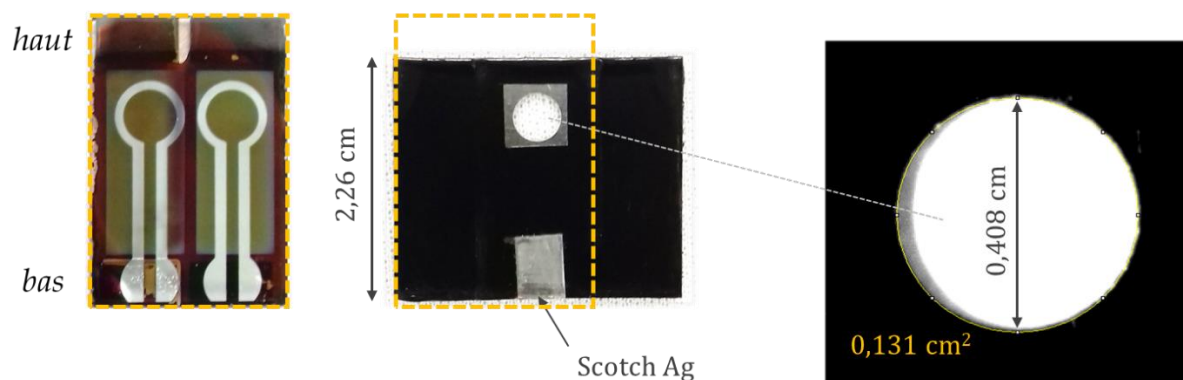


Figure 143 : Photo (au centre) du masque J-V utilisé lors des acquisitions J-V avec un agrandissement (à droite) sur son ouverture dont la surface est estimée à 0,131 cm² ; une photo (à gauche) d'une cellule ST est également présentée dans les mêmes proportions afin de visualiser (trait en pointillé jaune) comment celle-ci se positionne par rapport au masque.

Références

- [1] « International Monetary fund », *International Monetary fund*, 2020. https://www.imf.org/external/datamapper/NGDP_RPCH@WEO/OEMDC/ADVEC/WEO_WORLD (consulté le 29/08/2020).
- [2] United Nations, *World Population Prospects 2019: Data Booklet*. UN, 2019.
- [3] International Energy Agency, « Key World Energy Statistics 2019 », sept. 2019.
- [4] P. Tans et R. Keeling, « Trends in Atmospheric Carbon Dioxide », *Global Monitoring Laboratory*, août 05, 2020. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (consulté le 29/08/2020).
- [5] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, R. K. Pachauri, et L. A. Meyer, *Changements climatiques 2014: rapport de synthèse: contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. Genève (Suisse): GIEC, 2014.
- [6] Centre for Energy Economics Research and Policy, *BP Statistical review of world energy*, 69th Edition. 2020.
- [7] M. Heschung, « Guide de réhabilitation des moulins hydrauliques en vue de la production d'électricité », Université de Bretagne-Sud, Louvain-la-Neuve, 2007.
- [8] Nations Unies, « Convention-cadre sur les changements climatiques - Accord de Paris », Paris, 2015.
- [9] M. Lenzen, « Life cycle energy and greenhouse gas emissions of nuclear energy: A review », *Energy Conversion and Management*, vol. 49, n° 8, p. 2178-2199, août 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2008.01.033.
- [10] M. M. Abu-Khader, « Recent advances in nuclear power: A review », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 51, n° 2, p. 225-235, mars 2009, doi: 10.1016/j.pnucene.2008.05.001.
- [11] M. Perez et R. Perez, « Update 2015 - A Fundamental Look at Supply Side Energy Reserves for the Planet », *IEA-SHCP-Newsletter*, vol. 62, p. 4, nov. 2015.
- [12] SolarPower Europe, *Global Market Outlook For Solar Power / 2020 - 2024*. Belgique, 2020.
- [13] REN21, *Renewables 2020 Global Status Report*. Paris: REN21 Secretariat, 2020.
- [14] « Best Research-Cell Efficiency Chart », *NREL*, août 03, 2020. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf> (consulté le 29/08/2020).
- [15] F. ISE, « Photovoltaics Report », Freiburg, juin 2020.
- [16] P. Wagner, G. Wackers, I. Cardinaletti, J. Manca, et J. Vanacken, « From colossal magnetoresistance to solar cells: An overview on 66 years of research into perovskites », *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, n° 9, p. 1700394, sept. 2017, doi: 10.1002/pssa.201700394.
- [17] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, et K. Zhu, « Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 284-292, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [18] M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, M. Grätzel, A. Hagfeldt, et A. Abate, « Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, n° 10, p. 2554-2569, mars 2018, doi: 10.1002/anie.201703226.
- [19] P. Dally, « Cellules Solaires à base de Matériaux Pérovskites: De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité », Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, Le Bourget-du-Lac, 2019.
- [20] N. Kitazawa, Y. Watanabe, et Y. Nakamura, « Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = halogen) and their mixed-halide crystals », *Journal of Materials Science*, vol. 37, n° 17, p. 3585-3587, mai 2002, doi: 10.1023/A:1016584519829.
- [21] D. B. Mitzi, « Solution-processed inorganic semiconductors », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n° 15, p. 2355, 2004, doi: 10.1039/b403482a.

- [22] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, et Y. Shirai, « Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-halide Compounds (2) ». 210th ECS Meeting, 2006.
- [23] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [24] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, et N.-G. Park, « 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell », *Nanoscale*, vol. 3, n° 10, p. 4088, 2011, doi: 10.1039/c1nr10867k.
- [25] 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. Grätzel, et N.-G. Park, « Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9% », *Sci Rep*, vol. 2, n° 1, p. 591, déc. 2012, doi: 10.1038/srep00591.
- [26] K. H. Stone, A. Gold-Parker, V. L. Pool, E. L. Unger, A. R. Bowring, M. D. McGehee, M. F. Toney, et C. J. Tassone, « Transformation from crystalline precursor to perovskite in PbCl₂-derived MAPbI₃ », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 3458, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05937-4.
- [27] S. Paek, P. Schouwink, E. N. Athanasopoulou, K. T. Cho, G. Grancini, Y. Lee, Y. Zhang, F. Stellacci, M. K. Nazeeruddin, et P. Gao, « From Nano- to Micrometer Scale: The Role of Antisolvent Treatment on High Performance Perovskite Solar Cells », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 8, p. 3490-3498, avr. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05353.
- [28] Y. Zhou, M. Yang, W. Wu, A. L. Vasiliev, K. Zhu, et N. P. Padture, « Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 15, p. 8178-8184, 2015, doi: 10.1039/C5TA00477B.
- [29] D. Kim, H. J. Jung, I. J. Park, B. W. Larson, S. P. Dunfield, C. Xiao, J. Kim, J. Tong, P. Boonmongkolras, S. G. Ji, F. Zhang, S. R. Pae, M. Kim, S. B. Kang, V. Dravid, J. J. Berry, J. Y. Kim, K. Zhu, D. H. Kim, et B. Shin, « Efficient, stable silicon tandem cells enabled by anion-engineered wide-bandgap perovskites », *Science*, vol. 368, n° 6487, p. 155-160, avr. 2020, doi: 10.1126/science.aba3433.
- [30] B. Conings, A. Babayigit, M. T. Klug, S. Bai, N. Gauquelin, N. Sakai, J. T.-W. Wang, J. Verbeeck, H.-G. Boyen, et H. J. Snaith, « A Universal Deposition Protocol for Planar Heterojunction Solar Cells with High Efficiency Based on Hybrid Lead Halide Perovskite Families », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 48, p. 10701-10709, déc. 2016, doi: 10.1002/adma.201603747.
- [31] H. Zhang, J. Li, Z. Huang, W. Wang, J. Li, Wang Duofa, et T. Zhang, « Additive-induced Crystallization of Inorganic Perovskite Films for Efficient Solar Cells », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, p. 4479-4488, avr. 2018, doi: 10.20964/2018.05.15.
- [32] F. X. Xie, D. Zhang, H. Su, X. Ren, K. S. Wong, M. Grätzel, et W. C. H. Choy, « Vacuum-Assisted Thermal Annealing of CH₃NH₃PbI₃ for Highly Stable and Efficient Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 9, n° 1, p. 639-646, janv. 2015, doi: 10.1021/nn505978r.
- [33] M. Liu, Z. Chen, Q. Xue, S. H. Cheung, S. K. So, H.-L. Yip, et Y. Cao, « High performance low-bandgap perovskite solar cells based on a high-quality mixed Sn-Pb perovskite film prepared by vacuum-assisted thermal annealing », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 34, p. 16347-16354, 2018, doi: 10.1039/C8TA05444D.
- [34] Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, et J. Huang, « Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 37, p. 6503-6509, oct. 2014, doi: 10.1002/adma.201401685.
- [35] Y. Numata, A. Kogo, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, Y. Sanehira, et T. Miyasaka, « Controlled Crystal Grain Growth in Mixed Cation-Halide Perovskite by Evaporated Solvent Vapor Recycling Method for High Efficiency Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 22, p. 18739-18747, juin 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02924.
- [36] X. Zheng, B. Chen, C. Wu, et S. Priya, « Room temperature fabrication of CH₃NH₃PbBr₃ by anti-solvent assisted crystallization approach for perovskite solar cells with fast response and small J-V hysteresis », *Nano Energy*, vol. 17, p. 269-278, oct. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.08.023.
- [37] T. Matsui, T. Yokoyama, T. Negami, T. Sekiguchi, M. Saliba, M. Grätzel, et H. Segawa, « Effect of Rubidium for Thermal Stability of Triple-cation Perovskite Solar Cells », *Chem. Lett.*, vol. 47, n° 6, p. 814-816, juin 2018, doi: 10.1246/cl.180211.

- [38] M. Yin, F. Xie, H. Chen, X. Yang, F. Ye, E. Bi, Y. Wu, M. Cai, et L. Han, « Annealing-free perovskite films by instant crystallization for efficient solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 22, p. 8548-8553, 2016, doi: 10.1039/C6TA02490D.
- [39] 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, et M. Grätzel, « Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 6, p. 1989-1997, 2016, doi: 10.1039/C5EE03874J.
- [40] H. F. Zarick, N. Soetan, W. R. Erwin, et R. Bardhan, « Mixed halide hybrid perovskites: a paradigm shift in photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 14, p. 5507-5537, 2018, doi: 10.1039/C7TA09122B.
- [41] R. Cheng, C.-C. Chung, H. Zhang, Z. Zhou, P. Zhai, Y.-T. Huang, H. Lee, et S.-P. Feng, « An Air Knife-Assisted Recrystallization Method for Ambient-Process Planar Perovskite Solar Cells and Its Dim-Light Harvesting », *Small*, vol. 15, n° 8, p. 1804465, févr. 2019, doi: 10.1002/smll.201804465.
- [42] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, et Y. Yang, « Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 2, p. 622-625, janv. 2014, doi: 10.1021/ja411509g.
- [43] J. S. Shaikh, N. S. Shaikh, A. D. Sheikh, S. S. Mali, A. J. Kale, P. Kanjanaboos, C. K. Hong, J. H. Kim, et P. S. Patil, « Perovskite solar cells: In pursuit of efficiency and stability », *Materials & Design*, vol. 136, p. 54-80, déc. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.037.
- [44] C. Bi, Q. Wang, Y. Shao, Y. Yuan, Z. Xiao, et J. Huang, « Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells », *Nature Communications*, vol. 6, n° 1, p. 1-7, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8747.
- [45] M. Hu, C. Bi, Y. Yuan, Y. Bai, et J. Huang, « Stabilized Wide Bandgap MAPbBr_xI_{3-x} Perovskite by Enhanced Grain Size and Improved Crystallinity », *Adv. Sci.*, vol. 3, n° 6, p. 1500301, juin 2016, doi: 10.1002/advs.201500301.
- [46] J. Lee, H. Kang, G. Kim, H. Back, J. Kim, S. Hong, B. Park, E. Lee, et K. Lee, « Achieving Large-Area Planar Perovskite Solar Cells by Introducing an Interfacial Compatibilizer », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 22, p. 1606363, juin 2017, doi: 10.1002/adma.201606363.
- [47] K. O. Brinkmann, J. He, F. Schubert, J. Malerczyk, C. Kreuzel, F. van gen Hassend, S. Weber, J. Song, J. Qu, et T. Riedl, « Extremely Robust Gas-Quenching Deposition of Halide Perovskites on Top of Hydrophobic Hole Transport Materials for Inverted (p-i-n) Solar Cells by Targeting the Precursor Wetting Issue », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 43, p. 40172-40179, oct. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b15867.
- [48] Y. Galagan, F. Di Giacomo, H. Gorter, G. Kirchner, I. de Vries, R. Andriessen, et P. Groen, « Roll-to-Roll Slot Die Coated Perovskite for Efficient Flexible Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 32, p. 1801935, nov. 2018, doi: 10.1002/aenm.201801935.
- [49] B. Chen, Z. J. Yu, S. Manzoor, S. Wang, W. Weigand, Z. Yu, G. Yang, Z. Ni, X. Dai, Z. C. Holman, et J. Huang, « Blade-Coated Perovskites on Textured Silicon for 26%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells », *Joule*, vol. 4, n° 4, p. 850-864, avr. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.01.008.
- [50] I. A. Howard, T. Abzieher, I. M. Hossain, H. Eggers, F. Schackmar, S. Ternes, B. S. Richards, U. Lemmer, et U. W. Paetzold, « Coated and Printed Perovskites for Photovoltaic Applications », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 26, p. 1806702, juin 2019, doi: 10.1002/adma.201806702.
- [51] M. He, B. Li, X. Cui, B. Jiang, Y. He, Y. Chen, D. O'Neil, P. Szymanski, M. A. El-Sayed, J. Huang, et Z. Lin, « Meniscus-assisted solution printing of large-grained perovskite films for high-efficiency solar cells », *Nat Commun*, vol. 8, n° 1, p. 16045, déc. 2017, doi: 10.1038/ncomms16045.
- [52] J. B. Whitaker, D. H. Kim, B. W. Larson, F. Zhang, J. J. Berry, M. F. A. M. van Hest, et K. Zhu, « Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 2, n° 11, p. 2442-2449, 2018, doi: 10.1039/C8SE00368H.
- [53] J. H. Heo, M. H. Lee, M. H. Jang, et S. H. Im, « Highly efficient CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x mixed halide perovskite solar cells prepared by re-dissolution and crystal grain growth via spray coating », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 45, p. 17636-17642, 2016, doi: 10.1039/C6TA06718B.

- [54] F. Mathies, H. Eggers, B. S. Richards, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, et U. W. Paetzold, « Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 5, p. 1834-1839, mai 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00222.
- [55] Y. Hu, Z. Zhang, A. Mei, Y. Jiang, X. Hou, Q. Wang, K. Du, Y. Rong, Y. Zhou, G. Xu, et H. Han, « Improved Performance of Printable Perovskite Solar Cells with Bifunctional Conjugated Organic Molecule », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 11, p. 1705786, mars 2018, doi: 10.1002/adma.201705786.
- [56] Z. Li, T. R. Klein, D. H. Kim, M. Yang, J. J. Berry, M. F. A. M. van Hest, et K. Zhu, « Scalable fabrication of perovskite solar cells », *Nat Rev Mater*, vol. 3, n° 4, p. 18017, avr. 2018, doi: 10.1038/natrevmats.2018.17.
- [57] J. Troughton, K. Hooper, et T. M. Watson, « Humidity resistant fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells and modules », *Nano Energy*, vol. 39, p. 60-68, sept. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.06.039.
- [58] H. Chen, F. Ye, W. Tang, J. He, M. Yin, Y. Wang, F. Xie, E. Bi, X. Yang, M. Grätzel, et L. Han, « A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules », *Nature*, vol. 550, n° 7674, p. 92-95, oct. 2017, doi: 10.1038/nature23877.
- [59] Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed, et O. M. Bakr, « Single-Crystal MAPbI₃ Perovskite Solar Cells Exceeding 21% Power Conversion Efficiency », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 6, p. 1258-1259, juin 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b00847.
- [60] G. Yang, C. Wang, H. Lei, X. Zheng, P. Qin, L. Xiong, X. Zhao, Y. Yan, et G. Fang, « Interface engineering in planar perovskite solar cells: energy level alignment, perovskite morphology control and high performance achievement », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 4, p. 1658-1666, 2017, doi: 10.1039/C6TA08783C.
- [61] M. Zhu, W. Liu, W. Ke, S. Clark, E. B. Secor, T.-B. Song, M. G. Kanatzidis, X. Li, et M. C. Hersam, « Millisecond-pulsed photonically-annealed tin oxide electron transport layers for efficient perovskite solar cells », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 46, p. 24110-24115, 2017, doi: 10.1039/C7TA07969A.
- [62] C. Fei, B. Li, R. Zhang, H. Fu, J. Tian, et G. Cao, « Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Based on Monolithically Grained CH₃NH₃PbI₃ Film », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 9, p. 1602017, mai 2017, doi: 10.1002/aenm.201602017.
- [63] J. P. Correa Baena, L. Steier, W. Tress, M. Saliba, S. Neutzner, T. Matsui, F. Giordano, T. J. Jacobsson, A. R. Srimath Kandada, S. M. Zakeeruddin, A. Petrozza, A. Abate, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, et A. Hagfeldt, « Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering », *Energy & Environmental Science*, vol. 8, n° 10, p. 2928-2934, 2015, doi: 10.1039/C5EE02608C.
- [64] M. Stollerfoht, C. M. Wolff, Y. Amir, A. Paulke, L. Perdigón-Toro, P. Caprioglio, et D. Neher, « Approaching the fill factor Shockley-Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 6, p. 1530-1539, 2017, doi: 10.1039/C7EE00899F.
- [65] J. Peng, Y. Wu, W. Ye, D. A. Jacobs, H. Shen, X. Fu, Y. Wan, T. Duong, N. Wu, C. Barugkin, H. T. Nguyen, D. Zhong, J. Li, T. Lu, Y. Liu, M. N. Lockrey, K. J. Weber, K. R. Catchpole, et T. P. White, « Interface passivation using ultrathin polymer-fullerene films for high-efficiency perovskite solar cells with negligible hysteresis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 8, p. 1792-1800, 2017, doi: 10.1039/C7EE01096F.
- [66] L. Zhao, D. Luo, J. Wu, Q. Hu, W. Zhang, K. Chen, T. Liu, Y. Liu, Y. Zhang, F. Liu, T. P. Russell, H. J. Snaith, R. Zhu, et Q. Gong, « High-Performance Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Lead Acetate Precursor with Efficiency Exceeding 18% », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, n° 20, p. 3508-3514, mai 2016, doi: 10.1002/adfm.201601175.
- [67] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, et R. Mosca, « MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties », *Chemistry of Materials*, vol. 25, n° 22, p. 4613-4618, nov. 2013, doi: 10.1021/cm402919x.
- [68] F. Xu, T. Zhang, G. Li, et Y. Zhao, « Synergetic Effect of Chloride Doping and CH₃NH₃PbCl₃ on CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite-Based Solar Cells », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 11, p. 2365-2369, juin

2017, doi: 10.1002/cssc.201700487.

[69] Q. Wang, M. Lyu, M. Zhang, J.-H. Yun, H. Chen, et L. Wang, « Transition from the Tetragonal to Cubic Phase of Organohalide Perovskite: The Role of Chlorine in Crystal Formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on TiO_2 Substrates », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n° 21, p. 4379-4384, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01682.

[70] S. T. Williams, F. Zuo, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, P.-W. Liang, et A. K.-Y. Jen, « Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, p. 10640-10654, oct. 2014, doi: 10.1021/nn5041922.

[71] J. Xu, C. C. Boyd, Z. J. Yu, A. F. Palmstrom, D. J. Witter, B. W. Larson, R. M. France, J. Werner, S. P. Harvey, E. J. Wolf, W. Weigand, S. Manzoor, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, J. M. Luther, Z. C. Holman, et M. D. McGehee, « Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems », *Science*, vol. 367, n° 6482, p. 1097-1104, mars 2020, doi: 10.1126/science.aaz5074.

[72] M. Spalla, L. Perrin, E. Planes, M. Matheron, S. Berson, et L. Flandin, « Effect of the Hole Transporting/Active Layer Interface on the Perovskite Solar Cell Stability », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n° 4, p. 3282-3292, avr. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b02281.

[73] V. L. Pool, A. Gold-Parker, M. D. McGehee, et M. F. Toney, « Chlorine in PbCl_2 -Derived Hybrid-Perovskite Solar Absorbers », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 21, p. 7240-7243, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03581.

[74] H. Wang, Z. Yu, J. Lai, X. Song, X. Yang, A. Hagfeldt, et L. Sun, « One plus one greater than two: high-performance inverted planar perovskite solar cells based on a composite CuI/CuSCN hole-transporting layer », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 43, p. 21435-21444, 2018, doi: 10.1039/C8TA07332E.

[75] J. A. McLeod, Z. Wu, B. Sun, et L. Liu, « The influence of the I/Cl ratio on the performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -based solar cells: why is $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2 = 3:1$ the “magic” ratio? », *Nanoscale*, vol. 8, n° 12, p. 6361-6368, 2016, doi: 10.1039/C5NR06217A.

[76] F. Zhang, J. Song, R. Hu, Y. Xiang, J. He, Y. Hao, J. Lian, B. Zhang, P. Zeng, et J. Qu, « Interfacial Passivation of the p-Doped Hole-Transporting Layer Using General Insulating Polymers for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 14, n° 19, p. 1704007 (1-10), mai 2018, doi: 10.1002/smll.201704007.

[77] Z. Ma, W. Zhou, Z. Xiao, H. Zhang, Z. Li, J. Zhuang, C. Peng, et Y. Huang, « Negligible hysteresis planar perovskite solar cells using Ga-doped SnO_2 nanocrystal as electron transport layers », *Organic Electronics*, vol. 71, p. 98-105, août 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.05.011.

[78] M. Jošt, E. Köhnen, A. B. Morales-Vilches, B. Lipovšek, K. Jäger, B. Macco, A. Al-Ashouri, J. Krč, L. Korte, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, B. Stannowski, et S. Albrecht, « Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: advanced light management for improved efficiency and energy yield », *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n° 12, p. 3511-3523, 2018, doi: 10.1039/C8EE02469C.

[79] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, et M. Gratzel, « Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance », *Science*, vol. 354, n° 6309, p. 206-209, oct. 2016, doi: 10.1126/science.aah5557.

[80] G. Han, H. D. Hadi, A. Bruno, S. A. Kulkarni, T. M. Koh, L. H. Wong, C. Soci, N. Mathews, S. Zhang, et S. G. Mhaisalkar, « Additive Selection Strategy for High Performance Perovskite Photovoltaics », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 25, p. 13884-13893, juin 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b00980.

[81] Y. Deng, X. Zheng, Y. Bai, Q. Wang, J. Zhao, et J. Huang, « Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules », *Nature Energy*, vol. 3, p. 560-566, mai 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0153-9.

[82] M. Abdi-Jalebi, Z. Andaji-Garmaroudi, S. Cacovich, C. Stavrakas, B. Philippe, J. M. Richter, M. Alsari, E. P. Booker, E. M. Hutter, A. J. Pearson, S. Lilliu, T. J. Savenije, H. Rensmo, G. Divitini, C. Ducati, R. H. Friend, et S. D. Stranks, « Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation », *Nature*, vol. 555, n° 7697, p. 497-501, mars 2018, doi: 10.1038/nature25989.

- [83] D. Luo, W. Yang, Z. Wang, A. Sadhanala, Q. Hu, R. Su, R. Shivanna, G. F. Trindade, J. F. Watts, Z. Xu, T. Liu, K. Chen, F. Ye, P. Wu, L. Zhao, J. Wu, Y. Tu, Y. Zhang, X. Yang, W. Zhang, R. H. Friend, Q. Gong, H. J. Snaith, et R. Zhu, « Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells », *Science*, vol. 360, n° 6396, p. 1442-1446, juin 2018, doi: 10.1126/science.aap9282.
- [84] Z. Wang, Y. Zhou, S. Pang, Z. Xiao, J. Zhang, W. Chai, H. Xu, Z. Liu, N. P. Padture, et G. Cui, « Additive-Modulated Evolution of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ Black Polymorph for Mesoscopic Perovskite Solar Cells », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 20, p. 7149-7155, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03169.
- [85] F. Zhang et K. Zhu, « Additive Engineering for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 13, p. 1902579, avr. 2020, doi: 10.1002/aenm.201902579.
- [86] C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, J. T. Hupp, et M. G. Kanatzidis, « Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 8, p. 2852-2867, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00847.
- [87] G. Grancini et M. K. Nazeeruddin, « Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics », *Nat Rev Mater*, vol. 4, n° 1, p. 4-22, janv. 2019, doi: 10.1038/s41578-018-0065-0.
- [88] L. N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E. M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A. R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D. H. Kim, et E. H. Sargent, « Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 8, p. 2649-2655, mars 2016, doi: 10.1021/jacs.5b11740.
- [89] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, et M. K. Nazeeruddin, « One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering », *Nat Commun*, vol. 8, n° 1, p. 15684, août 2017, doi: 10.1038/ncomms15684.
- [90] Y. Liu, S. Akin, L. Pan, R. Uchida, N. Arora, J. V. Milić, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. R. Uhl, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, M. I. Dar, et M. Grätzel, « Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22% », *Sci. Adv.*, vol. 5, n° 6, p. eaaw2543, juin 2019, doi: 10.1126/sciadv.aaw2543.
- [91] Y.-F. Li, J. Feng, et H.-B. Sun, « Perovskite quantum dots for light-emitting devices », *Nanoscale*, vol. 11, n° 41, p. 19119-19139, 2019, doi: 10.1039/C9NR06191F.
- [92] A. Swarnkar, A. R. Marshall, E. M. Sanehira, B. D. Chernomordik, D. T. Moore, J. A. Christians, T. Chakrabarti, et J. M. Luther, « Quantum dot-induced phase stabilization of $-\text{CsPbI}_3$ perovskite for high-efficiency photovoltaics », *Science*, vol. 354, n° 6308, p. 92-95, oct. 2016, doi: 10.1126/science.aag2700.
- [93] S. Akin, Y. Altintas, E. Mutlugun, et S. Sonmezoglu, « Cesium lead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency », *Nano Energy*, vol. 60, p. 557-566, juin 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.03.091.
- [94] Z. Arain, C. Liu, Y. Yang, M. Mateen, Y. Ren, Y. Ding, X. Liu, Z. Ali, M. Kumar, et S. Dai, « Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells », *Sci. China Mater.*, vol. 62, n° 2, p. 161-172, févr. 2019, doi: 10.1007/s40843-018-9336-1.
- [95] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, et N.-G. Park, « Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 27, p. 8696-8699, juill. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [96] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, et S. I. Seok, « High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange », *Science*, vol. 348, n° 6240, p. 1234-1237, juin 2015, doi: 10.1126/science.aaa9272.
- [97] K. L. Gardner, J. G. Tait, T. Merckx, W. Qiu, U. W. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyns, P. Heremans, et J. Poortmans, « Nonhazardous Solvent Systems for Processing Perovskite Photovoltaics », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 14, p. 1600386, juill. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600386.
- [98] Z. Zhu, Y. Bai, X. Liu, C.-C. Chueh, S. Yang, et A. K.-Y. Jen, « Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells Using Highly Crystalline SnO_2 Nanocrystals as the Robust Electron-Transporting Layer », *Advanced Materials*, vol. 28, n° 30, p. 6478-6484, août 2016, doi: 10.1002/adma.201600619.

- [99] S. Lin, W. Li, H. Sun, W. Xu, W. Guo, M. Xia, et K. Yang, « Effects of Different Solvents on the Planar Hetero-junction Perovskite Solar Cells », *MATEC Web of Conferences*, vol. 22, p. 05002, 2015, doi: 10.1051/mateconf/20152205002.
- [100] T. Bu, L. Wu, X. Liu, X. Yang, P. Zhou, X. Yu, T. Qin, J. Shi, S. Wang, S. Li, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Q. Meng, Y.-B. Cheng, et J. Zhong, « Synergic Interface Optimization with Green Solvent Engineering in Mixed Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 20, p. 1700576, oct. 2017, doi: 10.1002/aenm.201700576.
- [101] S. Li, F. Zhang, Q. Sun, Z. Li, Y. Cui, T. Ji, W. Qin, F. Zhu, et Y. Hao, « Entire mirror-like perovskite films for high-performance perovskite solar cells: The role of polar anti-solvent sec-pentyl alcohol », *Organic Electronics*, vol. 57, p. 133-139, juin 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.03.003.
- [102] J. Chen, J. Ren, Z. Li, H. Wang, et Y. Hao, « Mixed antisolvents assisted treatment of perovskite for photovoltaic device efficiency enhancement », *Organic Electronics*, vol. 56, p. 59-67, mai 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.01.009.
- [103] Y.-K. Ren, X.-H. Ding, Y.-H. Wu, J. Zhu, T. Hayat, A. Alsaedi, Y.-F. Xu, Z.-Q. Li, S.-F. Yang, et S.-Y. Dai, « Temperature-assisted rapid nucleation: a facile method to optimize the film morphology for perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 38, p. 20327-20333, 2017, doi: 10.1039/C7TA06334B.
- [104] M. P. Montoya, S. Sidhik, D. Esparza, T. López-Luke, I. Zarazua, J. M. Rivas, et E. De la Rosa, « Study of inverted planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells fabricated under environmental conditions », *Solar Energy*, vol. 180, p. 594-600, mars 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.01.061.
- [105] Y. Rong, Z. Tang, Y. Zhao, X. Zhong, S. Venkatesan, H. Graham, M. Patton, Y. Jing, A. M. Guloy, et Y. Yao, « Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells », *Nanoscale*, vol. 7, n° 24, p. 10595-10599, 2015, doi: 10.1039/C5NR02866C.
- [106] S. Park, H. Lee, H. Lee, D. Shin, et Y. Yi, « Impact of Diethyl Ether Dripping Delay Time on the Electronic Structure of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Film », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 76, n° 2, p. 162-166, janv. 2020, doi: 10.3938/jkps.76.162.
- [107] L. Mazzarella, Y. Lin, S. Kirner, A. B. Morales-Vilches, L. Korte, S. Albrecht, E. Crossland, B. Stannowski, C. Case, H. J. Snaith, et R. Schlattmann, « Infrared Light Management Using a Nanocrystalline Silicon Oxide Interlayer in Monolithic Perovskite/Silicon Heterojunction Tandem Solar Cells with Efficiency above 25% », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 14, p. 1803241, avr. 2019, doi: 10.1002/aenm.201803241.
- [108] J. Borchert, R. L. Milot, J. B. Patel, C. L. Davies, A. D. Wright, L. Martínez Maestro, H. J. Snaith, L. M. Herz, et M. B. Johnston, « Large-Area, Highly Uniform Evaporated Formamidinium Lead Triiodide Thin Films for Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 12, p. 2799-2804, déc. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00967.
- [109] L. Gil-Escrig, C. Momblona, M.-G. La-Placa, P. P. Boix, M. Sessolo, et H. J. Bolink, « Vacuum Deposited Triple-Cation Mixed-Halide Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 14, p. 1703506, mai 2018, doi: 10.1002/aenm.201703506.
- [110] F. Sahli, J. Werner, B. A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet-Salomon, L. Barraud, L. Ding, J. J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, et C. Ballif, « Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency », *Nature Materials*, vol. 17, n° 9, p. 820-826, sept. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0115-4.
- [111] I. Raifuku, Y. Ishikawa, T. Bourgeteau, Y. Bonnassieux, P. Roca i Cabarrocas, et Y. Uraoka, « Fabrication of perovskite solar cells using sputter-processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films », *Appl. Phys. Express*, vol. 10, n° 9, p. 094101, sept. 2017, doi: 10.7567/APEX.10.094101.
- [112] E. M. Hutter, R. J. Sutton, S. Chandrashekar, M. Abdi-Jalebi, S. D. Stranks, H. J. Snaith, et T. J. Savenije, « Vapour-Deposited Cesium Lead Iodide Perovskites: Microsecond Charge Carrier Lifetimes and Enhanced Photovoltaic Performance », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 8, p. 1901-1908, août 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00591.
- [113] M. Afzaal et H. M. Yates, « Growth patterns and properties of aerosol-assisted chemical vapor deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films in a single step », *Surface and Coatings Technology*, vol. 321, p. 336-340, juill. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.011.

- [114] H. J. Snaith, « Present status and future prospects of perovskite photovoltaics », *Nature Materials*, vol. 17, n° 5, p. 372-376, mai 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0071-z.
- [115] K. X. Steirer, P. Schulz, G. Teeter, V. Stevanovic, M. Yang, K. Zhu, et J. J. Berry, « Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite », *ACS Energy Letters*, vol. 1, n° 2, p. 360-366, août 2016, doi: 10.1021/acsenenergylett.6b00196.
- [116] W. Tress, « Perovskite Solar Cells on the Way to Their Radiative Efficiency Limit - Insights Into a Success Story of High Open-Circuit Voltage and Low Recombination », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 14, p. 1602358, juill. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602358.
- [117] T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink, et L. J. A. Koster, « Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 5, p. 1214-1222, mai 2017, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00236.
- [118] M. V. Kovalenko, L. Protesescu, et M. I. Bodnarchuk, « Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals », *Science*, vol. 358, n° 6364, p. 745-750, nov. 2017, doi: 10.1126/science.aam7093.
- [119] A. Buin, P. Pietsch, J. Xu, O. Voznyy, A. H. Ip, R. Comin, et E. H. Sargent, « Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 11, p. 6281-6286, nov. 2014, doi: 10.1021/nl502612m.
- [120] Y. Kanemitsu, « Luminescence spectroscopy of lead-halide perovskites: materials properties and application as photovoltaic devices », *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, n° 14, p. 3427-3437, 2017, doi: 10.1039/C7TC00669A.
- [121] T. Kirchartz et U. Rau, « Decreasing Radiative Recombination Coefficients via an Indirect Band Gap in Lead Halide Perovskites », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 6, p. 1265-1271, mars 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b00236.
- [122] J.-E. Moser, « Slow recombination unveiled », *Nature Materials*, vol. 16, n° 1, p. 4-6, janv. 2017, doi: 10.1038/nmat4796.
- [123] T. Wang, B. Daiber, J. M. Frost, S. A. Mann, E. C. Garnett, A. Walsh, et B. Ehrler, « Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite », *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n° 2, p. 509-515, 2017, doi: 10.1039/C6EE03474H.
- [124] G. Bihlmayer, O. Rader, et R. Winkler, « Focus on the Rashba effect », *New J. Phys.*, vol. 17, n° 5, p. 050202, mai 2015, doi: 10.1088/1367-2630/17/5/050202.
- [125] K. Frohna, T. Deshpande, J. Harter, W. Peng, B. A. Barker, J. B. Neaton, S. G. Louie, O. M. Bakr, D. Hsieh, et M. Bernardi, « Inversion symmetry and bulk Rashba effect in methylammonium lead iodide perovskite single crystals », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1829, p. 1-9, avr. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04212-w.
- [126] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, et R. J. Nicholas, « Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites », *Nature Physics*, vol. 11, n° 7, p. 582-587, juill. 2015, doi: 10.1038/nphys3357.
- [127] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith, et L. M. Herz, « High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites », *Advanced Materials*, vol. 26, n° 10, p. 1584-1589, mars 2014, doi: 10.1002/adma.201305172.
- [128] Y. Yang, Y. Yan, M. Yang, S. Choi, K. Zhu, J. M. Luther, et M. C. Beard, « Low surface recombination velocity in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite single crystal », *Nature Communications*, vol. 6, n° 7961, p. 1-6, juill. 2015, doi: 10.1038/ncomms8961.
- [129] Y. Chen, J. Peng, D. Su, X. Chen, et Z. Liang, « Efficient and Balanced Charge Transport Revealed in Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 8, p. 4471-4475, mars 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00077.
- [130] L. M. Herz, « Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 7, p. 1539-1548, juill. 2017, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00276.
- [131] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, et J. Huang, « Electron-hole diffusion lengths

- > 175 mm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals », *Science*, vol. 347, n° 6225, p. 967-970, févr. 2015, doi: 10.1126/science.aaa5760.
- [132] Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, Y. Bai, Y. Deng, Q. Dong, M. Hu, C. Bi, et J. Huang, « Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 101, p. 1-38, mars 2016, doi: 10.1016/j.mser.2015.12.002.
- [133] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, et M. G. Kanatzidis, « Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties », *Inorganic Chemistry*, vol. 52, n° 15, p. 9019-9038, août 2013, doi: 10.1021/ic401215x.
- [134] N. N. Lal, Y. Dkhissi, W. Li, Q. Hou, Y.-B. Cheng, et U. Bach, « Perovskite Tandem Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 18, p. 1602761, sept. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602761.
- [135] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, et S. Hayase, « $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, n° 6, p. 1004-1011, mars 2014, doi: 10.1021/jz5002117.
- [136] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, et S. I. Seok, « Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 13, n° 4, p. 1764-1769, avr. 2013, doi: 10.1021/nl400349b.
- [137] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, et H. J. Snaith, « Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells », *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n° 3, p. 982, 2014, doi: 10.1039/c3ee43822h.
- [138] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herz, et H. J. Snaith, « Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 9, p. 3061-3068, 2014, doi: 10.1039/C4EE01076K.
- [139] C. H. Ng, H. N. Lim, S. Hayase, Z. Zainal, et N. M. Huang, « Photovoltaic performances of mono- and mixed-halide structures for perovskite solar cell: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, p. 248-274, juill. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.030.
- [140] Q. Wali, N. K. Elumalai, Y. Iqbal, A. Uddin, et R. Jose, « Tandem perovskite solar cells », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 84, p. 89-110, mars 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.01.005.
- [141] M. Anaya, G. Lozano, M. E. Calvo, et H. Miguez, « ABX₃ Perovskites for Tandem Solar Cells », *Joule*, vol. 1, n° 4, p. 769-793, déc. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.09.017.
- [142] K. Jäger, L. Korte, B. Rech, et S. Albrecht, « Numerical optical optimization of monolithic planar perovskite-silicon tandem solar cells with regular and inverted device architectures », *Optics Express*, vol. 25, n° 12, p. A473, juin 2017, doi: 10.1364/OE.25.00A473.
- [143] Y. Wu, W. Chen, G. Chen, L. Liu, Z. He, et R. Liu, « The Impact of Hybrid Compositional Film/Structure on Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 6, p. 356, mai 2018, doi: 10.3390/nano8060356.
- [144] C. C. Boyd, R. Checharoen, T. Leijtens, et M. D. McGehee, « Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 5, p. 3418-3451, mars 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00336.
- [145] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, et Y. Yang, « A Review of Perovskites Solar Cell Stability », *Advanced Functional Materials*, p. 1-25, févr. 2019, doi: 10.1002/adfm.201808843.
- [146] Q. Wang, B. Chen, Y. Liu, Y. Deng, Y. Bai, Q. Dong, et J. Huang, « Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 2, p. 516-522, 2017, doi: 10.1039/C6EE02941H.
- [147] G. Gordillo, C. A. Otálora, et M. A. Reinoso, « Trap center study in hybrid organic-inorganic perovskite using thermally stimulated current (TSC) analysis », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 7, p. 075304, août 2017, doi: 10.1063/1.4999297.
- [148] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J.

- Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, et H.-G. Boyen, « Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n° 15, p. 1500477, août 2015, doi: 10.1002/aenm.201500477.
- [149] J. A. Schwenzler, L. Rakocevic, R. Gehlhaar, T. Abzieher, S. Gharibzadeh, S. Moghadamzadeh, A. Quintilla, B. S. Richards, U. Lemmer, et U. W. Paetzold, « Temperature Variation-Induced Performance Decline of Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 19, p. 16390-16399, mai 2018, doi: 10.1021/acsami.8b01033.
- [150] W. Tan, A. R. Bowring, A. C. Meng, M. D. McGehee, et P. C. McIntyre, « Thermal Stability of Mixed Cation Metal Halide Perovskites in Air », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n° 6, p. 5485-5491, févr. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15263.
- [151] Y. Cheng, X. Xu, Y. Xie, H.-W. Li, J. Qing, C. Ma, C.-S. Lee, F. So, et S.-W. Tsang, « 18% High-Efficiency Air-Processed Perovskite Solar Cells Made in a Humid Atmosphere of 70% RH », *Sol. RRL*, vol. 1, n° 9, p. 1700097, sept. 2017, doi: 10.1002/solr.201700097.
- [152] A. J. Barker, A. Sadhanala, F. Deschler, M. Gandini, S. P. Senanayak, P. M. Pearce, E. Mosconi, A. J. Pearson, Y. Wu, A. R. Srimath Kandada, T. Leijtens, F. De Angelis, S. E. Dutton, A. Petrozza, et R. H. Friend, « Defect-Assisted Photoinduced Halide Segregation in Mixed-Halide Perovskite Thin Films », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 6, p. 1416-1424, juin 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00282.
- [153] W.-A. Quitsch, D. W. deQuilettes, O. Pfingsten, A. Schmitz, S. Ognjanovic, S. Jariwala, S. Koch, M. Winterer, D. S. Ginger, et G. Bacher, « The Role of Excitation Energy in Photobrightening and Photodegradation of Halide Perovskite Thin Films », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 8, p. 2062-2069, avr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00212.
- [154] S. J. Yoon, M. Kuno, et P. V. Kamat, « Shift Happens . How Halide Ion Defects Influence Photoinduced Segregation in Mixed Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 1507-1514, juill. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00357.
- [155] H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, O. Durand, J. W. Strzalka, B. Chen, R. Verduzco, P. M. Ajayan, S. Tretiak, J. Even, M. A. Alam, M. G. Kanatzidis, W. Nie, et A. D. Mohite, « Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells », *Science*, vol. 360, n° 6384, p. 67-70, avr. 2018, doi: 10.1126/science.aap8671.
- [156] W. Ming, D. Yang, T. Li, L. Zhang, et M.-H. Du, « Formation and Diffusion of Metal Impurities in Perovskite Solar Cell Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Implications on Solar Cell Degradation and Choice of Electrode », *Adv. Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 1700662, févr. 2018, doi: 10.1002/advs.201700662.
- [157] J. Li, Q. Dong, N. Li, et L. Wang, « Direct Evidence of Ion Diffusion for the Silver-Electrode-Induced Thermal Degradation of Inverted Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 14, p. 1602922, juill. 2017, doi: 10.1002/aenm.201602922.
- [158] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, et Y. Qi, « Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 13, p. 1500195, sept. 2015, doi: 10.1002/admi.201500195.
- [159] K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, N. Mine, M. K. Nazeeruddin, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, A. Hagfeldt, et M. Grätzel, « Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 10, n° 6, p. 6306-6314, juin 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02613.
- [160] N. N. Shlenskaya, N. A. Belich, M. Grätzel, E. A. Goodilin, et A. B. Tarasov, « Light-induced reactivity of gold and hybrid perovskite as a new possible degradation mechanism in perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 4, p. 1780-1786, 2018, doi: 10.1039/C7TA10217H.
- [161] Y. Deng, Q. Dong, C. Bi, Y. Yuan, et J. Huang, « Air-Stable, Efficient Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Cu Electrode by Scalable Fabrication of Active Layer », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 11, p. 1600372, juin 2016, doi: 10.1002/aenm.201600372.
- [162] A. Binek, F. C. Hanusch, P. Docampo, et T. Bein, « Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 7, p. 1249-1253, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00380.
- [163] F. Bella, P. Renzi, C. Cavallo, et C. Gerbaldi, « Caesium for Perovskite Solar Cells: An Overview », *Chem. Eur. J.*, vol. 24, n° 47, p. 12183-12205, août 2018, doi: 10.1002/chem.201801096.

- [164] P. Gratia, I. Zimmermann, P. Schouwink, J.-H. Yum, J.-N. Audinot, K. Sivula, T. Wirtz, et M. K. Nazeeruddin, « The Many Faces of Mixed Ion Perovskites: Unraveling and Understanding the Crystallization Process », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 12, p. 2686-2693, déc. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00981.
- [165] Q. Chen, H. Zhou, Y. Fang, A. Z. Stieg, T.-B. Song, H.-H. Wang, X. Xu, Y. Liu, S. Lu, J. You, P. Sun, J. McKay, M. S. Goorsky, et Y. Yang, « The optoelectronic role of chlorine in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{Cl})$ -based perovskite solar cells », *Nat Commun*, vol. 6, n° 1, p. 7269, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8269.
- [166] Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, et H. Segawa, « Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 12183, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12436-x.
- [167] B. Hailegnaw, S. Kirmayer, E. Edri, G. Hodes, et D. Cahen, « Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 9, p. 1543-1547, mai 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00504.
- [168] D. Ray, C. Clark, H. Q. Pham, J. Borycz, R. J. Holmes, E. S. Aydil, et L. Gagliardi, « Computational Study of Structural and Electronic Properties of Lead-Free CsMI_3 Perovskites (M = Ge, Sn, Pb, Mg, Ca, Sr, and Ba) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 14, p. 7838-7848, avr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b00226.
- [169] T. Nakajima et K. Sawada, « Discovery of Pb-Free Perovskite Solar Cells via High-Throughput Simulation on the K Computer », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 19, p. 4826-4831, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02203.
- [170] Z. Zhang, X. Li, X. Xia, Z. Wang, Z. Huang, B. Lei, et Y. Gao, « High-Quality $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64% », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 17, p. 4300-4307, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b01952.
- [171] L.-J. Chen, C.-R. Lee, Y.-J. Chuang, Z.-H. Wu, et C. Chen, « Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 24, p. 5028-5035, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02344.
- [172] T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Öz, et A. K. Jena, « Perovskite Solar Cells: Can We Go Organic-Free, Lead-Free, and Dopant-Free? », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 13, p. 1902500, avr. 2020, doi: 10.1002/aenm.201902500.
- [173] N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, et K. Emery, « Towards stable and commercially available perovskite solar cells », *Nat Energy*, vol. 1, n° 11, p. 16152, nov. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.152.
- [174] H. J. Snaith, A. Abate, J. M. Ball, G. E. Eperon, T. Leijtens, N. K. Noel, S. D. Stranks, J. T.-W. Wang, K. Wojciechowski, et W. Zhang, « Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 9, p. 1511-1515, mai 2014, doi: 10.1021/jz500113x.
- [175] N. K. Elumalai et A. Uddin, « Hysteresis in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, p. 476-509, déc. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.025.
- [176] S. A. L. Weber, I. M. Hermes, S.-H. Turren-Cruz, C. Gort, V. W. Bergmann, L. Gilson, A. Hagfeldt, M. Graetzel, W. Tress, et R. Berger, « How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 9, p. 2404-2413, 2018, doi: 10.1039/C8EE01447G.
- [177] A. Guerrero, A. Bou, G. Matt, O. Almora, T. Heumüller, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Y. Hou, et C. Brabec, « Switching Off Hysteresis in Perovskite Solar Cells by Fine-Tuning Energy Levels of Extraction Layers », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 21, p. 1703376, juill. 2018, doi: 10.1002/aenm.201703376.
- [178] J. S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A. M. Soufiani, S. Huang, J. Lau, N. J. Jeon, S. I. Seok, M. A. Green, et A. Ho-Baillie, « Critical Role of Grain Boundaries for Ion Migration in Formamidinium and Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 13, p. 1600330, juill. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600330.
- [179] P. Calado, A. M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B. C. O'Regan, et P. R. F. Barnes, « Evidence for ion migration in hybrid perovskite solar cells with minimal hysteresis », *Nat Commun*, vol. 7, n° 1,

p. 13831, déc. 2016, doi: 10.1038/ncomms13831.

[180] D. Kang et N. Park, « On the Current-Voltage Hysteresis in Perovskite Solar Cells: Dependence on Perovskite Composition and Methods to Remove Hysteresis », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 34, p. 1805214, août 2019, doi: 10.1002/adma.201805214.

[181] A. Pockett et M. J. Carnie, « Ionic Influences on Recombination in Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 1683-1689, juill. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00490.

[182] S. D. Stranks, « Nonradiative Losses in Metal Halide Perovskites », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 1515-1525, juill. 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00239.

[183] Y. Luan, X. Yi, P. Mao, Y. Wei, J. Zhuang, N. Chen, T. Lin, C. Li, et J. Wang, « High-Performance Planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis Using 2,2,2-Trifluoroethanol-Incorporated SnO₂ », *iScience*, vol. 16, p. 433-441, juin 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.06.004.

[184] R. Chen, T. Bu, J. Li, W. Li, P. Zhou, X. Liu, Z. Ku, J. Zhong, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, et Z. Fu, « Efficient and Stable Inverted Planar Perovskite Solar Cells Using a Triphenylamine Hole-Transporting Material », *ChemSusChem*, vol. 11, n° 9, p. 1467-1473, mai 2018, doi: 10.1002/cssc.201800476.

[185] D.-Y. Son, S.-G. Kim, J.-Y. Seo, S.-H. Lee, H. Shin, D. Lee, et N.-G. Park, « Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 4, p. 1358-1364, janv. 2018, doi: 10.1021/jacs.7b10430.

[186] S. Liu, Y. Guan, Y. Sheng, Y. Hu, Y. Rong, A. Mei, et H. Han, « A Review on Additives for Halide Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 13, p. 1902492, avr. 2020, doi: 10.1002/aenm.201902492.

[187] Y. Chen, C. Xu, J. Xiong, Z. Zhang, X. Zhang, J. Yang, X. Xue, D. Yang, et J. Zhang, « Benefits of fullerene/SnO₂ bilayers as electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells », *Organic Electronics*, vol. 58, p. 294-300, juill. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.03.041.

[188] J. Chen, J.-Y. Seo, et N.-G. Park, « Simultaneous Improvement of Photovoltaic Performance and Stability by In Situ Formation of 2D Perovskite at (FAPbI₃)_{0.88}(CsPbBr₃)_{0.12}/CuSCN Interface », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 12, p. 1702714, avr. 2018, doi: 10.1002/aenm.201702714.

[189] J. Pascual, J. L. Delgado, et R. Tena-Zaera, « Physicochemical Phenomena and Application in Solar Cells of Perovskite:Fullerene Films », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 11, p. 2893-2902, juin 2018, doi: 10.1021/acscpl.7b00968.

[190] Y. Bai, X. Meng, et S. Yang, « Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Planar p-i-n Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 5, p. 1701883, févr. 2018, doi: 10.1002/aenm.201701883.

[191] M. T. Neukom, S. Züfle, E. Knapp, M. Makha, R. Hany, et B. Ruhstaller, « Why perovskite solar cells with high efficiency show small IV-curve hysteresis », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, p. 159-166, sept. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.021.

[192] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. Van Swaaij, et M. Zeman, *SOLAR ENERGY: The physics and engineering of photovoltaic conversion technologies and systems*. Grande Bretagne: UIT Cambridge Ltd, 2016.

[193] C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, 5ème Edition. Dunod Université, 1993.

[194] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, et R. A. Pascal, « Charge-separation energy in films of p-conjugated organic molecules », p. 8, 2000.

[195] G. H. Ramirez, « Cristaux liquides de type donneur-accepteur-donneur pour la conversion photovoltaïque », Chimie-Physique, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2010.

[196] J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, et T.-C. Wen, « CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 27, p. 3727-3732, juill. 2013, doi: 10.1002/adma.201301327.

[197] M. Duan, Y. Hu, A. Mei, Y. Rong, et H. Han, « Printable carbon-based hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells: From lab to market », *Materials Today Energy*, vol. 7, p. 221-231, mars 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2017.09.016.

[198] Z. Hu, H. Xiang, M. Schoenauer Sebag, L. Billot, L. Aigouy, et Z. Chen, « Compact layer free

- mixed-cation lead mixed-halide perovskite solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 21, p. 2623-2626, 2018, doi: 10.1039/C7CC06183H.
- [199] H. Shen, D. Walter, Y. Wu, K. C. Fong, D. A. Jacobs, T. Duong, J. Peng, K. Weber, T. P. White, et K. R. Catchpole, « Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency », *Adv. Energy Mater.*, p. 1902840, déc. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902840.
- [200] Y. Chen, Z. Yang, S. Wang, X. Zheng, Y. Wu, N. Yuan, W. Zhang, et S. (Frank) Liu, « Design of an Inorganic Mesoporous Hole-Transporting Layer for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 52, p. 1805660, déc. 2018, doi: 10.1002/adma.201805660.
- [201] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, et J. You, « Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells », *Nat. Photonics*, vol. 13, n° 7, p. 460-466, juill. 2019, doi: 10.1038/s41566-019-0398-2.
- [202] X. Zheng, Y. Hou, C. Bao, J. Yin, F. Yuan, Z. Huang, K. Song, J. Liu, J. Troughton, N. Gasparini, C. Zhou, Y. Lin, D.-J. Xue, B. Chen, A. K. Johnston, N. Wei, M. N. Hedhili, M. Wei, A. Y. Alsalloum, P. Maity, B. Turedi, C. Yang, D. Baran, T. D. Anthopoulos, Y. Han, Z.-H. Lu, O. F. Mohammed, F. Gao, E. H. Sargent, et O. M. Bakr, « Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells », *Nat Energy*, vol. 5, n° 2, p. 131-140, févr. 2020, doi: 10.1038/s41560-019-0538-4.
- [203] K. Yao, F. Li, Q. He, X. Wang, Y. Jiang, H. Huang, et A. K.-Y. Jen, « A copper-doped nickel oxide bilayer for enhancing efficiency and stability of hysteresis-free inverted mesoporous perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 40, p. 155-162, oct. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.014.
- [204] X. Liu, Y. Cheng, C. Liu, T. Zhang, N. Zhang, S. Zhang, J. Chen, Q. Xu, J. Ouyang, et H. Gong, « 20.7% highly reproducible inverted planar perovskite solar cells with enhanced fill factor and eliminated hysteresis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 5, p. 1622-1633, 2019, doi: 10.1039/C9EE00872A.
- [205] M. Jošt, L. Kegelman, L. Korte, et S. Albrecht, « Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency », *Adv. Energy Mater.*, p. 1904102, mai 2020, doi: 10.1002/aenm.201904102.
- [206] F. Liu, Q. Li, et Z. Li, « Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells », *Asian J. Org. Chem.*, vol. 7, n° 11, p. 2182-2200, nov. 2018, doi: 10.1002/ajoc.201800398.
- [207] Z. Zhou, S. Pang, Z. Liu, H. Xu, et G. Cui, « Interface engineering for high-performance perovskite hybrid solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 38, p. 19205-19217, 2015, doi: 10.1039/C5TA04340A.
- [208] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, et M. Riede, « Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 6, p. 063301, févr. 2011, doi: 10.1063/1.3553764.
- [209] P. Schulz, D. Cahen, et A. Kahn, « Halide Perovskites: Is It All about the Interfaces? », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 5, p. 3349-3417, mars 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00558.
- [210] T. Minemoto et M. Murata, « Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 133, p. 8-14, févr. 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2014.10.036.
- [211] S. Chen, Y. Hou, H. Chen, M. Richter, F. Guo, S. Kahmann, X. Tang, T. Stubhan, H. Zhang, N. Li, N. Gasparini, C. O. R. Quiroz, L. S. Khanzada, G. J. Matt, A. Osvet, et C. J. Brabec, « Exploring the Limiting Open-Circuit Voltage and the Voltage Loss Mechanism in Planar CH₃NH₃PbBr₃ Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, n° 18, p. 1600132, sept. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600132.
- [212] M. Stolterfoht, C. M. Wolff, J. A. Márquez, S. Zhang, C. J. Hages, D. Rothhardt, S. Albrecht, P. L. Burn, P. Meredith, T. Unold, et D. Neher, « Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells », *Nature Energy*, vol. 3, n° 10, p. 847-854, oct. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0219-8.
- [213] M. Stolterfoht, P. Caprioglio, C. M. Wolff, J. A. Márquez, J. Nordmann, S. Zhang, D. Rothhardt, U. Hörmann, Y. Amir, A. Redinger, L. Kegelman, F. Zu, S. Albrecht, N. Koch, T. Kirchartz, M. Saliba, T. Unold, et D. Neher, « The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 9, p. 2778-2788, 2019, doi: 10.1039/C9EE02020A.
- [214] V. Zardetto, B. L. Williams, A. Perrotta, F. Di Giacomo, M. A. Verheijen, R. Andriessen, W. M. M.

- Kessels, et M. Creatore, « Atomic layer deposition for perovskite solar cells: research status, opportunities and challenges », *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, p. 30-55, 2017, doi: 10.1039/C6SE00076B.
- [215] R. Singh, P. K. Singh, B. Bhattacharya, et H.-W. Rhee, « Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells », *Applied Materials Today*, vol. 14, p. 175-200, mars 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.011.
- [216] A. A. Said, J. Xie, et Q. Zhang, « Recent Progress in Organic Electron Transport Materials in Inverted Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 15, n° 27, p. 1900854, juill. 2019, doi: 10.1002/sml.201900854.
- [217] Z. Hawash, L. K. Ono, et Y. Qi, « Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, p. 1700623 (1-22), janv. 2018, doi: 10.1002/admi.201700623.
- [218] K. Rakstys, C. Igci, et M. K. Nazeeruddin, « Efficiency vs. stability: dopant-free hole transporting materials towards stabilized perovskite solar cells », *Chem. Sci.*, vol. 10, n° 28, p. 6748-6769, 2019, doi: 10.1039/C9SC01184F.
- [219] C. Wang, J. Hu, C. Li, S. Qiu, X. Liu, L. Zeng, C. Liu, Y. Mai, et F. Guo, « Spiro-Linked Molecular Hole-Transport Materials for Highly Efficient Inverted Perovskite Solar Cells », *Sol. RRL*, vol. 4, n° 3, p. 1900389, mars 2020, doi: 10.1002/solr.201900389.
- [220] J. Kim, N. Park, J. S. Yun, S. Huang, M. A. Green, et A. W. Y. Ho-Baillie, « An effective method of predicting perovskite solar cell lifetime—Case study on planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ perovskite solar cells and hole transfer materials of spiro-OMeTAD and PTAA », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 162, p. 41-46, avr. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.12.043.
- [221] R. S. Sanchez et E. Mas-Marza, « Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 158, p. 189-194, déc. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.03.024.
- [222] S. Wang, Z. Huang, X. Wang, Y. Li, M. Günther, S. Valenzuela, P. Parikh, A. Cabreros, W. Xiong, et Y. S. Meng, « Unveiling the Role of tBP–LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 48, p. 16720-16730, déc. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b09809.
- [223] H. D. Pham, T. C. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson, et P. Sonar, « Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 13, p. 1903326, avr. 2020, doi: 10.1002/aenm.201903326.
- [224] A. Magomedov, E. Kasparavičius, K. Rakstys, S. Paek, N. Gasilova, K. Genevičius, G. Juška, T. Malinauskas, M. K. Nazeeruddin, et V. Getautis, « Pyridination of hole transporting material in perovskite solar cells questions the long-term stability », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 33, p. 8874-8878, 2018, doi: 10.1039/C8TC02242A.
- [225] Y. Sun, C. Wang, D. Zhao, J. Yu, X. Yin, C. R. Grice, R. A. Awani, N. Shrestha, Y. Yu, L. Guan, R. J. Ellingson, W. Tang, et Y. Yan, « A New Hole Transport Material for Efficient Perovskite Solar Cells With Reduced Device Cost », *Sol. RRL*, vol. 2, n° 1, p. 1700175, janv. 2018, doi: 10.1002/solr.201700175.
- [226] N. Marinova, W. Tress, R. Humphry-Baker, M. I. Dar, V. Bojinov, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, et M. Grätzel, « Light Harvesting and Charge Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Studied by Hole Transport Layer Thickness Variation », *ACS Nano*, vol. 9, n° 4, p. 4200-4209, avr. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b00447.
- [227] M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J.-P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K.-H. Dahmen, F. De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, et M. K. Nazeeruddin, « A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells », *Nat Energy*, vol. 1, n° 2, p. 15017, févr. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2015.17.
- [228] J. Zhang, B. Xu, L. Yang, C. Ruan, L. Wang, P. Liu, W. Zhang, N. Vlachopoulos, L. Kloo, G. Boschloo, L. Sun, A. Hagfeldt, et E. M. J. Johansson, « The Importance of Pendant Groups on Triphenylamine-Based Hole Transport Materials for Obtaining Perovskite Solar Cells with over 20% Efficiency », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 1701209, janv. 2018, doi: 10.1002/aenm.201701209.
- [229] B. Xu, J. Zhang, Y. Hua, P. Liu, L. Wang, C. Ruan, Y. Li, G. Boschloo, E. M. J. Johansson, L. Kloo, A. Hagfeldt, A. K.-Y. Jen, et L. Sun, « Tailor-Making Low-Cost Spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-Based 3D

- Oligomers for Perovskite Solar Cells », *Chem*, vol. 2, n° 5, p. 676-687, mai 2017, doi: 10.1016/j.chempr.2017.03.011.
- [230] F. Zhang, Z. Wang, H. Zhu, N. Pellet, J. Luo, C. Yi, X. Liu, H. Liu, S. Wang, X. Li, Y. Xiao, S. M. Zakeeruddin, D. Bi, et M. Grätzel, « Over 20% PCE perovskite solar cells with superior stability achieved by novel and low-cost hole-transporting materials », *Nano Energy*, vol. 41, p. 469-475, nov. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.09.035.
- [231] O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, et A. S. Biris, « Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement », *Particulate Science and Technology*, vol. 31, n° 5, p. 427-442, sept. 2013, doi: 10.1080/02726351.2013.769470.
- [232] S. Zhang, M. Stolterfoht, A. Armin, Q. Lin, F. Zu, J. Sobus, H. Jin, N. Koch, P. Meredith, P. L. Burn, et D. Neher, « Interface Engineering of Solution-Processed Hybrid Organohalide Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 25, p. 21681-21687, juin 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02503.
- [233] J. You, F. Guo, S. Qiu, W. He, C. Wang, X. Liu, W. Xu, et Y. Mai, « The fabrication of homogeneous perovskite films on non-wetting interfaces enabled by physical modification », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 38, p. 192-198, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2019.03.033.
- [234] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T.-Y. Yang, J. H. Noh, et J. Seo, « Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene) », *Nature*, vol. 567, n° 7749, p. 511-515, mars 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1036-3.
- [235] J. Li, M. Zhao, C. Zhao, H. Jian, N. Wang, L. Yao, C. Huang, Y. Zhao, et T. Jiu, « Graphdiyne-Doped P3CT-K as an Efficient Hole-Transport Layer for MAPbI₃ Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 3, p. 2626-2631, janv. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b02611.
- [236] Y. Wang, C. Duan, J. Li, W. Han, M. Zhao, L. Yao, Y. Wang, C. Yan, et T. Jiu, « Performance Enhancement of Inverted Perovskite Solar Cells Based on Smooth and Compact PC₆₁BM:SnO₂ Electron Transport Layers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 23, p. 20128-20135, juin 2018, doi: 10.1021/acsami.8b03444.
- [237] J. Li, T. Jiu, C. Duan, Y. Wang, H. Zhang, H. Jian, Y. Zhao, N. Wang, C. Huang, et Y. Li, « Improved electron transport in MAPbI₃ perovskite solar cells based on dual doping graphdiyne », *Nano Energy*, vol. 46, p. 331-337, avr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.014.
- [238] D. M. Marathe, H. S. Tarkas, M. S. Mahajan, S. S. Ghosh, R. S. Khadayate, et J. V. Sali, « Poly 3-Hexylthiophene: Single Wall Carbon Nanotube Active Layer by Dual Feed Ultrasonic Spray Method for Solar Cell Application », *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 11, n° 1, p. 12-17, févr. 2016, doi: 10.1166/jno.2016.1891.
- [239] Q. Wang, Y. Shao, Q. Dong, Z. Xiao, Y. Yuan, et J. Huang, « Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 7, p. 2359-2365, 2014, doi: 10.1039/C4EE00233D.
- [240] S.-I. Na, G. Wang, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-H. Oh, B.-K. Yu, T. Lee, et D.-Y. Kim, « Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 47, p. 9045, 2009, doi: 10.1039/b915756e.
- [241] Y. Xia et S. Dai, « Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells », *J Mater Sci: Mater Electron*, mai 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03473-w.
- [242] K. M. Reza, S. Mabrouk, Q. Qiao, et Department of Electrical Engineering, Center for Advanced Photovoltaics, South Dakota State University, Brookings, South Dakota 57007, United States, « A Review on Tailoring PEDOT:PSS Layer for Improved Performance of Perovskite Solar Cells », *Proc. Nat. Res. Soc.*, vol. 2, p. 02004, 2018, doi: 10.11605/j.pnrs.201802004.
- [243] S.-K. Jung, J. H. Heo, D. W. Lee, S.-C. Lee, S.-H. Lee, W. Yoon, H. Yun, S. H. Im, J. H. Kim, et O.-P. Kwon, « Nonfullerene Electron Transporting Material Based on Naphthalene Diimide Small Molecule for Highly Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 20% », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n° 20, p. 1800346, mai 2018, doi: 10.1002/adfm.201800346.
- [244] D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, J. W. Ryan, et K. Miyano, « Exploring the effects of interfacial carrier transport layers on device performance and optoelectronic properties of planar perovskite solar cells », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, n° 34, p. 8819-8827, 2017, doi: 10.1039/C7TC02822A.

- [245] G. Xu, R. Xue, W. Chen, J. Zhang, M. Zhang, H. Chen, C. Cui, H. Li, Y. Li, et Y. Li, « New Strategy for Two-Step Sequential Deposition: Incorporation of Hydrophilic Fullerene in Second Precursor for High-Performance p-i-n Planar Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 12, p. 1703054, avr. 2018, doi: 10.1002/aenm.201703054.
- [246] C. Zuo et L. Ding, « Modified PEDOT Layer Makes a 1.52 V V_{oc} for Perovskite/PCBM Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 2, p. 1601193, janv. 2017, doi: 10.1002/aenm.201601193.
- [247] K. Sun, P. Li, Y. Xia, J. Chang, et J. Ouyang, « Transparent Conductive Oxide-Free Perovskite Solar Cells with PEDOT:PSS as Transparent Electrode », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 28, p. 15314-15320, juill. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03171.
- [248] Y. Zhang, Z. Wu, P. Li, L. K. Ono, Y. Qi, J. Zhou, H. Shen, C. Surya, et Z. Zheng, « Fully Solution-Processed TCO-Free Semitransparent Perovskite Solar Cells for Tandem and Flexible Applications », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 1, p. 1701569 (1-10), janv. 2018, doi: 10.1002/aenm.201701569.
- [249] C. O. Ramírez Quiroz, Y. Shen, M. Salvador, K. Forberich, N. Schrenker, G. D. Spyropoulos, T. Heumüller, B. Wilkinson, T. Kirchartz, E. Spiecker, P. J. Verlinden, X. Zhang, M. A. Green, A. Ho-Baillie, et C. J. Brabec, « Balancing electrical and optical losses for efficient 4-terminal Si-perovskite solar cells with solution processed percolation electrodes », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n° 8, p. 3583-3592, 2018, doi: 10.1039/C7TA10945H.
- [250] L. Meng, C. Sun, R. Wang, W. Huang, Z. Zhao, P. Sun, T. Huang, J. Xue, J.-W. Lee, C. Zhu, Y. Huang, Y. Li, et Y. Yang, « Tailored Phase Conversion under Conjugated Polymer Enables Thermally Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 21% », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 49, p. 17255-17262, déc. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b10520.
- [251] D. Yang, T. Sano, Y. Yaguchi, H. Sun, H. Sasabe, et J. Kido, « Achieving 20% Efficiency for Low-Temperature-Processed Inverted Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, n° 12, p. 1807556, mars 2019, doi: 10.1002/adfm.201807556.
- [252] H. H. Fong, A. Papadimitratos, J. Hwang, A. Kahn, et G. G. Malliaras, « Hole Injection in a Model Fluorene-Triarylamine Copolymer », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 2, p. 304-310, janv. 2009, doi: 10.1002/adfm.200800738.
- [253] X. Xu, C. Ma, Y. Cheng, Y.-M. Xie, X. Yi, B. Gautam, S. Chen, H.-W. Li, C.-S. Lee, F. So, et S.-W. Tsang, « Ultraviolet-ozone surface modification for non-wetting hole transport materials based inverted planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 18% », *Journal of Power Sources*, vol. 360, p. 157-165, août 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.013.
- [254] A. Magomedov, A. Al-Ashouri, E. Kasparavičius, S. Strazdaite, G. Niaura, M. Jošt, T. Malinauskas, S. Albrecht, et V. Getautis, « Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 32, p. 1801892, nov. 2018, doi: 10.1002/aenm.201801892.
- [255] A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, M. Jošt, M. Talaikis, G. Chistiakova, T. Bertram, J. A. Márquez, E. Köhnen, E. Kasparavičius, S. Levenco, L. Gil-Escrig, C. J. Hages, R. Schlatmann, B. Rech, T. Malinauskas, T. Unold, C. A. Kaufmann, L. Korte, G. Niaura, V. Getautis, et S. Albrecht, « Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 11, p. 3356-3369, 2019, doi: 10.1039/C9EE02268F.
- [256] P. Kung, M. Li, P. Lin, Y. Chiang, C. Chan, T. Guo, et P. Chen, « A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 22, p. 1800882, nov. 2018, doi: 10.1002/admi.201800882.
- [257] F. Xie, C.-C. Chen, Y. Wu, X. Li, M. Cai, X. Liu, X. Yang, et L. Han, « Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 9, p. 1942-1949, 2017, doi: 10.1039/C7EE01675A.
- [258] C. Chen, Y. Xu, S. Wu, S. Zhang, Z. Yang, W. Zhang, H. Zhu, Z. Xiong, W. Chen, et W. Chen, « CaI_2 : a more effective passivator of perovskite films than PbI_2 for high efficiency and long-term stability of perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 17, p. 7903-7912, 2018, doi: 10.1039/C7TA11280G.
- [259] Y. Hou, X. Du, S. Scheiner, D. P. McMeekin, Z. Wang, N. Li, M. S. Killian, H. Chen, M. Richter, I. Levchuk, N. Schrenker, E. Spiecker, T. Stubhan, N. A. Luechinger, A. Hirsch, P. Schmuki, H.-P.

- Steinrück, R. H. Fink, M. Halik, H. J. Snaith, et C. J. Brabec, « A generic interface to reduce the efficiency-stability-cost gap of perovskite solar cells », *Science*, vol. 358, n° 6367, p. 1192-1197, déc. 2017, doi: 10.1126/science.aao5561.
- [260] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, et M. Grätzel, « Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% », *Science*, vol. 358, n° 6364, p. 768-771, nov. 2017, doi: 10.1126/science.aam5655.
- [261] B. Wang, Z. Zhang, S. Ye, L. Gao, T. Yan, Z. Bian, C. Huang, et Y. Li, « Solution-Processable Cathode Buffer Layer for High-Performance ITO/CuSCN-based Planar Heterojunction Perovskite Solar Cell », *Electrochimica Acta*, vol. 218, p. 263-270, nov. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.138.
- [262] Z. Liu, A. Zhu, F. Cai, L. Tao, Y. Zhou, Z. Zhao, Q. Chen, Y.-B. Cheng, et H. Zhou, « Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in p-i-n and n-i-p perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 14, p. 6597-6605, 2017, doi: 10.1039/C7TA01593C.
- [263] G. Han, T. M. Koh, S. S. Lim, T. W. Goh, X. Guo, S. W. Leow, R. Begum, T. C. Sum, N. Mathews, et S. Mhaisalkar, « Facile Method to Reduce Surface Defects and Trap Densities in Perovskite Photovoltaics », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 25, p. 21292-21297, juin 2017, doi: 10.1021/acsami.7b05133.
- [264] K. T. Cho, S. Paek, G. Grancini, C. Roldán-Carmona, P. Gao, Y. Lee, et M. K. Nazeeruddin, « Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 2, p. 621-627, 2017, doi: 10.1039/C6EE03182J.
- [265] L. Lin, J. T.-W. Wang, T. W. Jones, M. Grigore, A. Cook, D. W. deQuilettes, R. Brenes, B. C. Duck, K. F. Anderson, N. W. Duffy, B. Wenger, V. Bulović, J. Pu, J. Li, B. Chi, H. J. Snaith, et G. J. Wilson, « Bulk recrystallization for efficient mixed-cation mixed-halide perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 44, p. 25511-25520, 2019, doi: 10.1039/C9TA08351K.
- [266] K. T. Cho, G. Grancini, Y. Lee, E. Oveisi, J. Ryu, O. Almora, M. Tschumi, P. A. Schouwink, G. Seo, S. Heo, J. Park, J. Jang, S. Paek, G. Garcia-Belmonte, et M. K. Nazeeruddin, « Selective growth of layered perovskites for stable and efficient photovoltaics », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 4, p. 952-959, 2018, doi: 10.1039/C7EE03513F.
- [267] Y. Cho, A. M. Soufiani, J. S. Yun, J. Kim, D. S. Lee, J. Seidel, X. Deng, M. A. Green, S. Huang, et A. W. Y. Ho-Baillie, « Mixed 3D-2D Passivation Treatment for Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells for Higher Efficiency and Better Stability », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 20, p. 1703392, juill. 2018, doi: 10.1002/aenm.201703392.
- [268] M. M. Tavakoli, D. Bi, L. Pan, A. Hagfeldt, S. M. Zakeeruddin, et M. Grätzel, « Adamantanes Enhance the Photovoltaic Performance and Operational Stability of Perovskite Solar Cells by Effective Mitigation of Interfacial Defect States », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 19, p. 1800275, juill. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800275.
- [269] N. K. Noel, A. Abate, S. D. Stranks, E. S. Parrott, V. M. Burlakov, A. Goriely, et H. J. Snaith, « Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, p. 9815-9821, oct. 2014, doi: 10.1021/nn5036476.
- [270] F. Yang, H. E. Lim, F. Wang, M. Ozaki, A. Shimazaki, J. Liu, N. B. Mohamed, K. Shinokita, Y. Miyauchi, A. Wakamiya, Y. Murata, et K. Matsuda, « Roles of Polymer Layer in Enhanced Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells via Interface Engineering », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 3, p. 1701256, févr. 2018, doi: 10.1002/admi.201701256.
- [271] Y. Chen, L. Li, Z. Liu, N. Zhou, Q. Chen, et H. Zhou, « Photon management for efficient hybrid perovskite solar cells via synergetic localized grating and enhanced fluorescence effect », *Nano Energy*, vol. 40, p. 540-549, oct. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.059.
- [272] T. Xu, L. Chen, Z. Guo, et T. Ma, « Strategic improvement of the long-term stability of perovskite materials and perovskite solar cells », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 39, p. 27026-27050, 2016, doi: 10.1039/C6CP04553G.
- [273] Q. Wali, Y. Iqbal, B. Pal, A. Lowe, et R. Jose, « Tin oxide as an emerging electron transport medium in perovskite solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 179, p. 102-117, juin 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.02.007.

- [274] T. Leijtens, S. D. Stranks, G. E. Eperon, R. Lindblad, E. M. J. Johansson, I. J. McPherson, H. Rensmo, J. M. Ball, M. M. Lee, et H. J. Snaith, « Electronic Properties of Meso-Superstructured and Planar Organometal Halide Perovskite Films: Charge Trapping, Photodoping, and Carrier Mobility », *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, p. 7147-7155, juill. 2014, doi: 10.1021/nn502115k.
- [275] S. Seo, S. Jeong, C. Bae, N.-G. Park, et H. Shin, « Perovskite Solar Cells with Inorganic Electron- and Hole-Transport Layers Exhibiting Long-Term (≈ 500 h) Stability at 85 °C under Continuous 1 Sun Illumination in Ambient Air », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 29, p. 1801010, juill. 2018, doi: 10.1002/adma.201801010.
- [276] F. Giordano, A. Abate, J. P. Correa Baena, M. Saliba, T. Matsui, S. H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, et M. Graetzel, « Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells », *Nat Commun*, vol. 7, n° 1, p. 10379, avr. 2016, doi: 10.1038/ncomms10379.
- [277] D. H. Kim, G. S. Han, W. M. Seong, J.-W. Lee, B. J. Kim, N.-G. Park, K. S. Hong, S. Lee, et H. S. Jung, « Niobium Doping Effects on TiO₂ Mesoscopic Electron Transport Layer-Based Perovskite Solar Cells », *ChemSusChem*, vol. 8, n° 14, p. 2392-2398, juill. 2015, doi: 10.1002/cssc.201403478.
- [278] H.-H. Wang, Q. Chen, H. Zhou, L. Song, Z. S. Louis, N. D. Marco, Y. Fang, P. Sun, T.-B. Song, H. Chen, et Y. Yang, « Improving the TiO₂ electron transport layer in perovskite solar cells using acetylacetonate-based additives », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 17, p. 9108-9115, 2015, doi: 10.1039/C4TA06394E.
- [279] Y. Wu, X. Yang, W. Chen, Y. Yue, M. Cai, F. Xie, E. Bi, A. Islam, et L. Han, « Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm² fabricated by heterojunction engineering », *Nat Energy*, vol. 1, n° 11, p. 16148, nov. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.148.
- [280] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, et H. J. Snaith, « Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 3, p. 1142-1147, 2014, doi: 10.1039/C3EE43707H.
- [281] Q. Dong, Y. Shi, C. Zhang, Y. Wu, et L. Wang, « Energetically favored formation of SnO₂ nanocrystals as electron transfer layer in perovskite solar cells with high efficiency exceeding 19% », *Nano Energy*, vol. 40, p. 336-344, oct. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.08.041.
- [282] S. Song, G. Kang, L. Pyeon, C. Lim, G.-Y. Lee, T. Park, et J. Choi, « Systematically Optimized Bilayered Electron Transport Layer for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells ($\eta = 21.1\%$) », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 12, p. 2667-2673, déc. 2017, doi: 10.1021/acsenrgylett.7b00888.
- [283] Q. Jiang, X. Zhang, et J. You, « SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells », *Small*, vol. 14, n° 31, p. 1801154 (1-14), août 2018, doi: 10.1002/sml.201801154.
- [284] D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, et S. Liu, « High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂ », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 3239, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05760-x.
- [285] J. Chen, H. Dong, L. Zhang, J. Li, F. Jia, B. Jiao, J. Xu, X. Hou, J. Liu, et Z. Wu, « Graphitic carbon nitride doped SnO₂ enabling efficient perovskite solar cells with PCEs exceeding 22% », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 5, p. 2644-2653, 2020, doi: 10.1039/C9TA11344D.
- [286] E. Halvani Anaraki, A. Kermanpur, M. T. Mayer, L. Steier, T. Ahmed, S.-H. Turren-Cruz, J. Seo, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, W. R. Tress, T. Edvinsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, et J.-P. Correa-Baena, « Low-Temperature Nb-Doped SnO₂ Electron-Selective Contact Yields over 20% Efficiency in Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 4, p. 773-778, avr. 2018, doi: 10.1021/acsenrgylett.8b00055.
- [287] P. Tockhorn, P. Wagner, L. Kegelmann, J.-C. Stang, M. Mews, S. Albrecht, et L. Korte, « Three-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Top and Interdigitated Rear Contacts », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, n° 2, p. 1381-1392, févr. 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01800.
- [288] M. Yang, D. H. Kim, Y. Yu, Z. Li, O. G. Reid, Z. Song, D. Zhao, C. Wang, L. Li, Y. Meng, T. Guo, Y. Yan, et K. Zhu, « Effect of non-stoichiometric solution chemistry on improving the performance of wide-bandgap perovskite solar cells », *Materials Today Energy*, vol. 7, p. 232-238, mars 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2017.10.001.
- [289] M. F. Aygüler, A. G. Hufnagel, P. Rieder, M. Wussler, W. Jaegermann, T. Bein, V. Dyakonov, M. L. Petrus, A. Baumann, et P. Docampo, « Influence of Fermi Level Alignment with Tin Oxide on the

- Hysteresis of Perovskite Solar Cells », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n° 14, p. 11414-11419, avr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b00990.
- [290] K.-H. Jung, J.-Y. Seo, S. Lee, H. Shin, et N.-G. Park, « Solution-processed SnO₂ thin film for a hysteresis-free planar perovskite solar cell with a power conversion efficiency of 19.2% », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 47, p. 24790-24803, 2017, doi: 10.1039/C7TA08040A.
- [291] L. Hoffmann, K. O. Brinkmann, J. Malerczyk, D. Rogalla, T. Becker, D. Theirich, I. Shutsko, P. Görrn, et T. Riedl, « Spatial Atmospheric Pressure Atomic Layer Deposition of Tin Oxide as an Impermeable Electron Extraction Layer for Perovskite Solar Cells with Enhanced Thermal Stability », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 6, p. 6006-6013, févr. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b17701.
- [292] J. A. Raiford, C. C. Boyd, A. F. Palmstrom, E. J. Wolf, B. A. Fearon, J. J. Berry, M. D. McGehee, et S. F. Bent, « Enhanced Nucleation of Atomic Layer Deposited Contacts Improves Operational Stability of Perovskite Solar Cells in Air », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 47, p. 1902353, déc. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902353.
- [293] K. A. Bush, A. F. Palmstrom, Z. J. Yu, M. Boccard, R. Cheacharoen, J. P. Mailoa, D. P. McMeekin, R. L. Z. Hoyer, C. D. Bailie, T. Leijtens, I. M. Peters, M. C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H. J. Snaith, T. Buonassisi, Z. C. Holman, S. F. Bent, et M. D. McGehee, « 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability », *Nature Energy*, vol. 2, n° 4, p. 1-7, avr. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.9.
- [294] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, K. A. Bush, R. Prasanna, T. Leijtens, et M. D. McGehee, « Barrier Design to Prevent Metal-Induced Degradation and Improve Thermal Stability in Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 7, p. 1772-1778, juill. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00926.
- [295] K. O. Brinkmann, J. Zhao, N. Pourdavoud, T. Becker, T. Hu, S. Olthof, K. Meerholz, L. Hoffmann, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, M. F. Oszajca, N. A. Luechinger, D. Rogalla, Y. Chen, B. Cheng, et T. Riedl, « Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells », *Nature Communications*, vol. 8, n° 13938, p. 1-9, janv. 2017, doi: 10.1038/ncomms13938.
- [296] C. Jagadish et S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and nanostructures*, 1st éd. Elsevier Science, 2006.
- [297] E. Ugur, A. D. Sheikh, R. Munir, J. I. Khan, D. Barrit, A. Amassian, et F. Laquai, « Improved Morphology and Efficiency of n-i-p Planar Perovskite Solar Cells by Processing with Glycol Ether Additives », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 9, p. 1960-1968, sept. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00526.
- [298] X. Yao, J. Liang, T. Li, L. Fan, B. Shi, C. Wei, Y. Ding, Y. Li, Y. Zhao, et X. Zhang, « Electron transport layer driven to improve the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite solar cells », *Sci. China Mater.*, vol. 61, n° 1, p. 65-72, janv. 2018, doi: 10.1007/s40843-017-9130-x.
- [299] S. S. Mali, H. Kim, H. H. Kim, S. E. Shim, et C. K. Hong, « Nanoporous p-type NiO_x electrode for p-i-n inverted perovskite solar cell toward air stability », *Materials Today*, vol. 21, n° 5, p. 483-500, juin 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.12.002.
- [300] W.-C. Lai, K.-W. Lin, T.-F. Guo, P. Chen, et Y.-Y. Liao, « Perovskite-based solar cells with inorganic inverted hybrid planar heterojunction structure », *AIP Advances*, vol. 8, n° 1, p. 015109, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5010951.
- [301] M. Spalla, E. Planes, L. Perrin, M. Matheron, S. Berson, et L. Flandin, « Alternative Electron Transport Layer Based on Al-Doped ZnO and SnO₂ for Perovskite Solar Cells: Impact on Microstructure and Stability », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, n° 10, p. 7183-7195, oct. 2019, doi: 10.1021/acsae.9b01160.
- [302] R. Azmi, S. Hwang, W. Yin, T.-W. Kim, T. K. Ahn, et S.-Y. Jang, « High Efficiency Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells Integrated with Alkali Metal Doped ZnO Electron Transport Layers », *ACS Energy Lett.*, vol. 3, n° 6, p. 1241-1246, juin 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00493.
- [303] J. Yang, B. D. Siempelkamp, E. Mosconi, F. De Angelis, et T. L. Kelly, « Origin of the Thermal Instability in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Deposited on ZnO », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 12, p. 4229-4236, juin 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01598.
- [304] J. Song, E. Zheng, L. Liu, X. Wang, G. Chen, W. Tian, et T. Miyasaka, « Magnesium-doped Zinc

- Oxide as Electron Selective Contact Layers for Efficient Perovskite Solar Cells », *ChemSusChem*, vol. 9, n° 18, p. 2640-2647, sept. 2016, doi: 10.1002/cssc.201600860.
- [305] C. Manspecker, P. Scruggs, J. Preiss, D. A. Lyashenko, et A. A. Zakhidov, « Reliable Annealing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Deposited on ZnO », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 12, p. 6377-6382, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00364.
- [306] Q. An, P. Fassel, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, A. Bausch, P. E. Hopkinson, et Y. Vaynzof, « High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering », *Nano Energy*, vol. 39, p. 400-408, sept. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.07.013.
- [307] Z.-L. Tseng, C.-H. Chiang, S.-H. Chang, et C.-G. Wu, « Surface engineering of ZnO electron transporting layer via Al doping for high efficiency planar perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 28, p. 311-318, oct. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.08.035.
- [308] X. Zhao, H. Shen, Y. Zhang, X. Li, X. Zhao, M. Tai, J. Li, J. Li, X. Li, et H. Lin, « Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 12, p. 7826-7833, mars 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00520.
- [309] B. Dou, E. M. Miller, J. A. Christians, E. M. Sanehira, T. R. Klein, F. S. Barnes, S. E. Shaheen, S. M. Garner, S. Ghosh, A. Mallick, D. Basak, et M. F. A. M. van Hest, « High-Performance Flexible Perovskite Solar Cells on Ultrathin Glass: Implications of the TCO », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 19, p. 4960-4966, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b02128.
- [310] Y. You, W. Tian, L. Min, F. Cao, K. Deng, et L. Li, « TiO_2/WO_3 Bilayer as Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cell with Efficiency Exceeding 20% », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 1, p. 1901406, janv. 2020, doi: 10.1002/admi.201901406.
- [311] T. Hu, S. Xiao, H. Yang, L. Chen, et Y. Chen, « Cerium oxide as an efficient electron extraction layer for p-i-n structured perovskite solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 5, p. 471-474, 2018, doi: 10.1039/C7CC08657A.
- [312] B. Gu, Y. Zhu, H. Lu, W. Tian, et L. Li, « Efficient planar perovskite solar cells based on low-cost spin-coated ultrathin Nb_2O_5 films », *Solar Energy*, vol. 166, p. 187-194, mai 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.03.054.
- [313] S. S. Shin, E. J. Yeom, W. S. Yang, S. Hur, M. G. Kim, J. Im, J. Seo, J. H. Noh, et S. I. Seok, « Colloidally prepared La-doped BaSnO_3 electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells », *Science*, vol. 356, n° 6334, p. 167-171, avr. 2017, doi: 10.1126/science.aam6620.
- [314] X. Li, X. Zhao, F. Hao, X. Yin, Z. Yao, Y. Zhou, H. Shen, et H. Lin, « Bifacial Modified Charge Transport Materials for Highly Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 21, p. 17861-17870, mai 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02035.
- [315] P.-Y. Gu, N. Wang, C. Wang, Y. Zhou, G. Long, M. Tian, W. Chen, X. W. Sun, M. G. Kanatzidis, et Q. Zhang, « Pushing up the efficiency of planar perovskite solar cells to 18.2% with organic small molecules as the electron transport layer », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 16, p. 7339-7344, 2017, doi: 10.1039/C7TA01764B.
- [316] X. Zhao, L. Tao, H. Li, W. Huang, P. Sun, J. Liu, S. Liu, Q. Sun, Z. Cui, L. Sun, Y. Shen, Y. Yang, et M. Wang, « Efficient Planar Perovskite Solar Cells with Improved Fill Factor via Interface Engineering with Graphene », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 4, p. 2442-2449, avr. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00025.
- [317] D. M. Guldi et N. Martin, Éd., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, vol. 4. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002.
- [318] P.-W. Liang, C.-C. Chueh, S. T. Williams, et A. K.-Y. Jen, « Roles of Fullerene-Based Interlayers in Enhancing the Performance of Organometal Perovskite Thin-Film Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n° 10, p. 1402321, mai 2015, doi: 10.1002/aenm.201402321.
- [319] G. Lu, F. He, S. Pang, H. Yang, D. Chen, J. Chang, Z. Lin, J. Zhang, et C. Zhang, « A PCBM-Modified TiO_2 Blocking Layer towards Efficient Perovskite Solar Cells », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2017, p. 1-9, 2017, doi: 10.1155/2017/2562968.
- [320] J. Xu, A. Buin, A. H. Ip, W. Li, O. Voznyy, R. Comin, M. Yuan, S. Jeon, Z. Ning, J. J. McDowell, P. Kanjanaboos, J.-P. Sun, X. Lan, L. N. Quan, D. H. Kim, I. G. Hill, P. Maksymovych, et E. H. Sargent, « Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes », *Nature*

Communications, vol. 6, n° 1, nov. 2015, doi: 10.1038/ncomms8081.

[321] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, et J. Huang, « Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells », *Nat Commun*, vol. 5, n° 1, p. 5784, déc. 2014, doi: 10.1038/ncomms6784.

[322] M. H. Futscher, J. M. Lee, L. McGovern, L. A. Muscarella, T. Wang, M. I. Haider, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, et B. Ehrler, « Quantification of ion migration in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by transient capacitance measurements », *Mater. Horiz.*, vol. 6, n° 7, p. 1497-1503, 2019, doi: 10.1039/C9MH00445A.

[323] Y. Shao, Y. Fang, T. Li, Q. Wang, Q. Dong, Y. Deng, Y. Yuan, H. Wei, M. Wang, A. Gruverman, J. Shield, et J. Huang, « Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 5, p. 1752-1759, 2016, doi: 10.1039/C6EE00413J.

[324] Y.-Q. Zhou, B.-S. Wu, G.-H. Lin, Y. Li, D.-C. Chen, P. Zhang, M.-Y. Yu, B.-B. Zhang, et D.-Q. Yun, « Enhancing Performance and Uniformity of Perovskite Solar Cells via a Solution-Processed C₇₀ Interlayer for Interface Engineering », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 39, p. 33810-33818, oct. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b08429.

[325] J. Miao, Z. Hu, M. Liu, M. Umair Ali, O. Goto, W. Lu, T. Yang, Y. Liang, et H. Meng, « A non-fullerene small molecule processed with green solvent as an electron transporting material for high efficiency p-i-n perovskite solar cells », *Organic Electronics*, vol. 52, p. 200-205, janv. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2017.10.028.

[326] X. Gong, Q. Sun, S. Liu, P. Liao, Y. Shen, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, et M. Wang, « Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Gradient Bilayer Electron Transport Materials », *Nano Lett.*, vol. 18, n° 6, p. 3969-3977, juin 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01440.

[327] J. Liu, J. Zhang, G. Yue, X. Lu, Z. Hu, et Y. Zhu, « W-doped TiO₂ photoanode for high performance perovskite solar cell », *Electrochimica Acta*, vol. 195, p. 143-149, mars 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.147.

[328] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. -b. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, et Y. Yang, « Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells », *Science*, vol. 345, n° 6196, p. 542-546, août 2014, doi: 10.1126/science.1254050.

[329] K. Wang, W. Zhao, J. Liu, J. Niu, Y. Liu, X. Ren, J. Feng, Z. Liu, J. Sun, D. Wang, et S. F. Liu, « CO₂ Plasma-Treated TiO₂ Film as an Effective Electron Transport Layer for High-Performance Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 39, p. 33989-33996, oct. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b11329.

[330] W. Zhu, C. Bao, Y. Wang, F. Li, X. Zhou, J. Yang, B. Lv, X. Wang, T. Yu, et Z. Zou, « Coarsening of one-step deposited organolead triiodide perovskite films via Ostwald ripening for high efficiency planar-heterojunction solar cells », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 18, p. 7856-7865, 2016, doi: 10.1039/C6DT00900J.

[331] Y. Lin, Y. Bai, Y. Fang, Z. Chen, S. Yang, X. Zheng, S. Tang, Y. Liu, J. Zhao, et J. Huang, « Enhanced Thermal Stability in Perovskite Solar Cells by Assembling 2D/3D Stacking Structures », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 654-658, févr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b02679.

[332] C. M. Wolff, F. Zu, A. Paulke, L. P. Toro, N. Koch, et D. Neher, « Reduced Interface-Mediated Recombination for High Open-Circuit Voltages in CH₃NH₃PbI₃ Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 28, p. 1700159, juill. 2017, doi: 10.1002/adma.201700159.

[333] J.-P. Correa-Baena, W. Tress, K. Domanski, E. H. Anaraki, S.-H. Turren-Cruz, B. Roose, P. P. Boix, M. Grätzel, M. Saliba, A. Abate, et A. Hagfeldt, « Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 5, p. 1207-1212, 2017, doi: 10.1039/C7EE00421D.

[334] S. Tsarev, I. K. Yakushchenko, S. Y. Luchkin, P. M. Kuznetsov, R. S. Timerbulatov, N. N. Dremova, L. A. Frolova, Keith. J. Stevenson, et P. A. Troshin, « A new polytriarylamine derivative for dopant-free high-efficiency perovskite solar cells », *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, n° 10, p. 2627-2632, 2019, doi: 10.1039/C9SE00448C.

[335] L. F. Zhu, Y. Z. Xu, J. J. Shi, H. Y. Zhang, X. Xu, Y. H. Zhao, Y. H. Luo, Q. B. Meng, et D. M. Li, « Efficient perovskite solar cells via simple interfacial modification toward a mesoporous TiO₂

- electron transportation layer », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 85, p. 82282-82288, 2016, doi: 10.1039/C6RA16839F.
- [336] S. B. Sepulveda-Mora et S. G. Cloutier, « Figures of Merit for High-Performance Transparent Electrodes Using Dip-Coated Silver Nanowire Networks », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 1-7, 2012, doi: 10.1155/2012/286104.
- [337] K. A. Bush, S. Manzoor, K. Frohna, Z. J. Yu, J. A. Raiford, A. F. Palmstrom, H.-P. Wang, R. Prasanna, S. F. Bent, Z. C. Holman, et M. D. McGehee, « Minimizing Current and Voltage Losses to Reach 25% Efficient Monolithic Two-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells », *ACS Energy Letters*, vol. 3, n° 9, p. 2173-2180, sept. 2018, doi: 10.1021/acsenerylett.8b01201.
- [338] F. Fu, T. Feurer, T. P. Weiss, S. Pisoni, E. Avancini, C. Andres, S. Buecheler, et A. N. Tiwari, « High-efficiency inverted semi-transparent planar perovskite solar cells in substrate configuration », *Nature Energy*, vol. 2, n° 16190, p. 1-9, janv. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2016.190.
- [339] H. Hwang, J. Ahn, E. Lee, K. Kim, H.-C. Kwon, et J. Moon, « Enhanced compatibility between a copper nanowire-based transparent electrode and a hybrid perovskite absorber by poly(ethylenimine) », *Nanoscale*, vol. 9, n° 44, p. 17207-17211, 2017, doi: 10.1039/C7NR04739H.
- [340] D. Bryant, P. Greenwood, J. Troughton, M. Wijdekop, M. Carnie, M. Davies, K. Wojciechowski, H. J. Snaith, T. Watson, et D. Worsley, « A Transparent Conductive Adhesive Laminate Electrode for High-Efficiency Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 44, p. 7499-7504, nov. 2014, doi: 10.1002/adma.201403939.
- [341] Y. Li, L. Meng, Y. Yang, G. Xu, Z. Hong, Q. Chen, J. You, G. Li, Y. Yang, et Y. Li, « High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates », *Nat Commun*, vol. 7, n° 1, p. 10214, avr. 2016, doi: 10.1038/ncomms10214.
- [342] B. Chen, Y. Bai, Z. Yu, T. Li, X. Zheng, Q. Dong, L. Shen, M. Boccard, A. Gruverman, Z. Holman, et J. Huang, « Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells for 23.0%-Efficiency Perovskite/Silicon Four-Terminal Tandem Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 19, p. 1601128 (1-7), oct. 2016, doi: 10.1002/aenm.201601128.
- [343] J. Zhou, Z. Ren, S. Li, Z. Liang, C. Surya, et H. Shen, « Semi-transparent Cl-doped perovskite solar cells with graphene electrodes for tandem application », *Materials Letters*, vol. 220, p. 82-85, juin 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.106.
- [344] F. Lang, M. A. Gluba, S. Albrecht, J. Rappich, L. Korte, B. Rech, et N. H. Nickel, « Perovskite Solar Cells with Large-Area CVD-Graphene for Tandem Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n° 14, p. 2745-2750, juill. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b01177.
- [345] Q. Tai et F. Yan, « Emerging Semitransparent Solar Cells: Materials and Device Design », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 34, p. 1700192, sept. 2017, doi: 10.1002/adma.201700192.
- [346] L. Fan, Y. Li, X. Yao, Y. Ding, S. Zhao, B. Shi, C. Wei, D. Zhang, B. Li, G. Wang, Y. Zhao, et X. Zhang, « Delayed Annealing Treatment for High-Quality CuSCN: Exploring Its Impact on Bifacial Semitransparent n-i-p Planar Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 4, p. 1575-1584, avr. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00001.
- [347] T. P. White, N. N. Lal, et K. R. Catchpole, « Tandem Solar Cells Based on High-Efficiency c-Si Bottom Cells: Top Cell Requirements for >30% Efficiency », *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, n° 1, p. 208-214, janv. 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2283342.
- [348] M. Peters, J. C. Goldschmidt, P. Löper, B. Groß, J. Üpping, F. Dimroth, R. Wehrspohn, et B. Bläsi, « Spectrally-Selective Photonic Structures for PV Applications », *Energies*, vol. 3, n° 2, p. 171-193, janv. 2010, doi: 10.3390/en3020171.
- [349] A. Polman et H. A. Atwater, « Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics », *Nature Mater*, vol. 11, n° 3, p. 174-177, mars 2012, doi: 10.1038/nmat3263.
- [350] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells », *Journal of Applied physics*, vol. 32, n° 3, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [351] S. P. Bremner, M. Y. Levy, et C. B. Honsberg, « Analysis of tandem solar cell efficiencies under AM1.5G spectrum using a rapid flux calculation method », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 16, n° 3, p. 225-233, mai 2008, doi: 10.1002/pip.799.
- [352] A. D. Vos, « Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells », *J. Phys. D: Appl. Phys.*,

vol. 13, n° 5, p. 839-846, mai 1980, doi: 10.1088/0022-3727/13/5/018.

[353] C. D. Bailie et M. D. McGehee, « High-efficiency tandem perovskite solar cells », *MRS Bulletin*, vol. 40, n° 8, p. 681-686, août 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.167.

[354] W. Chen, J. Zhang, G. Xu, R. Xue, Y. Li, Y. Zhou, J. Hou, et Y. Li, « A Semitransparent Inorganic Perovskite Film for Overcoming Ultraviolet Light Instability of Organic Solar Cells and Achieving 14.03% Efficiency », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 21, p. 1800855, mai 2018, doi: 10.1002/adma.201800855.

[355] R. Lin, K. Xiao, Z. Qin, Q. Han, C. Zhang, M. Wei, M. I. Saidaminov, Y. Gao, J. Xu, M. Xiao, A. Li, J. Zhu, E. H. Sargent, et H. Tan, « Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn(II) oxidation in precursor ink », *Nat Energy*, vol. 4, n° 10, p. 864-873, oct. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0466-3.

[356] J. Tong, Z. Song, D. H. Kim, X. Chen, C. Chen, A. F. Palmstrom, P. F. Ndione, M. O. Reese, S. P. Dunfield, O. G. Reid, J. Liu, F. Zhang, S. P. Harvey, Z. Li, S. T. Christensen, G. Teeter, D. Zhao, et M. M. Al-Jassim, « Carrier lifetimes of >1 ms in Sn-Pb perovskites enable efficient all-perovskite tandem solar cells », p. 6, 2019.

[357] T. Todorov, O. Gunawan, et S. Guha, « A road towards 25% efficiency and beyond: perovskite tandem solar cells », *Molecular Systems Design & Engineering*, vol. 1, n° 4, p. 370-376, 2016, doi: 10.1039/C6ME00041J.

[358] Y. Zhao, A. M. Nardes, et K. Zhu, « Mesoporous perovskite solar cells: material composition, charge-carrier dynamics, and device characteristics », *Faraday Discuss.*, vol. 176, p. 301-312, 2014, doi: 10.1039/C4FD00128A.

[359] S. Shukla, S. Shukla, L. J. Haur, S. S. H. Dintakurti, G. Han, A. Priyadarshi, T. Baikie, S. G. Mhaisalkar, et N. Mathews, « Effect of Formamidinium/Cesium Substitution and PbI₂ on the Long-Term Stability of Triple-Cation Perovskites », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 19, p. 3804-3809, oct. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701203.

[360] C. Momblona, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, E. M. Hutter, M. Sessolo, K. Lederer, J. Blochwitz-Nimoth, et H. J. Bolink, « Efficient vacuum deposited p-i-n and n-i-p perovskite solar cells employing doped charge transport layers », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 11, p. 3456-3463, 2016, doi: 10.1039/C6EE02100J.

[361] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *phys. stat. sol. (b)*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.

[362] A. Kahn, « Fermi level, work function and vacuum level », *Materials Horizons*, vol. 3, n° 1, p. 7-10, 2016, doi: 10.1039/C5MH00160A.

[363] « Contact Resistance and Schottky Barriers », in *Semiconductor Material and Device Characterization*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. 790.

[364] D. Alonso-Álvarez, L. Ferre Llin, A. Mellor, D. J. Paul, et N. J. Ekins-Daukes, « ITO and AZO films for low emissivity coatings in hybrid photovoltaic-thermal applications », *Solar Energy*, vol. 155, p. 82-92, oct. 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.06.033.

[365] Z. Zekry et G. Eldallal, « Effect of MS contact on the electrical behaviour of solar cells », *Solid-State Electronics*, vol. 31, n° 1, p. 91-97, janv. 1988, doi: 10.1016/0038-1101(88)90090-1.

[366] M.-F. Xu, H. Zhang, S. Zhang, H. L. Zhu, H.-M. Su, J. Liu, K. S. Wong, L.-S. Liao, et W. C. H. Choy, « A low temperature gradual annealing scheme for achieving high performance perovskite solar cells with no hysteresis », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 27, p. 14424-14430, 2015, doi: 10.1039/C5TA02730F.

[367] E. L. Unger, A. R. Bowring, C. J. Tassone, V. L. Pool, A. Gold-Parker, R. Cheacharoen, K. H. Stone, E. T. Hoke, M. F. Toney, et M. D. McGehee, « Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 24, p. 7158-7165, déc. 2014, doi: 10.1021/cm503828b.

[368] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, et M. Grätzel, « Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solid-State Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 21, p. 3250-3258, juin 2014, doi: 10.1002/adfm.201304022.

[369] Q. Wang, C. Bi, et J. Huang, « Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar

- heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells », *Nano Energy*, vol. 15, p. 275-280, juill. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.04.029.
- [370] E. L. Unger, E. T. Hoke, C. D. Bailie, W. H. Nguyen, A. R. Bowring, T. Heumüller, M. G. Christoforo, et M. D. McGehee, « Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 11, p. 3690-3698, 2014, doi: 10.1039/C4EE02465F.
- [371] M. Spalla, L. Perrin, E. Planès, M. Matheron, S. Berson, et L. Flandin, « Influence of Chloride/Iodide Ratio in MAPbI_{3-x}Cl_x Perovskite Solar Devices: Case of Low Temperature Processable AZO Sub-Layer », *Energies*, vol. 13, n° 8, p. 1927, avr. 2020, doi: 10.3390/en13081927.
- [372] M. I. Dar, N. Arora, P. Gao, S. Ahmad, M. Grätzel, et M. K. Nazeeruddin, « Investigation Regarding the Role of Chloride in Organic-Inorganic Halide Perovskites Obtained from Chloride Containing Precursors », *Nano Lett.*, vol. 14, n° 12, p. 6991-6996, déc. 2014, doi: 10.1021/nl503279x.
- [373] D. E. Starr, G. Sadoughi, E. Handick, R. G. Wilks, J. H. Alsmeier, L. Köhler, M. Gorgoi, H. J. Snaith, et M. Bär, « Direct observation of an inhomogeneous chlorine distribution in CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layers: surface depletion and interface enrichment », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 1609-1615, 2015, doi: 10.1039/C5EE00403A.
- [374] Y. Zhao et K. Zhu, « CH₃NH₃Cl-Assisted One-Step Solution Growth of CH₃NH₃PbI₃ : Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 18, p. 9412-9418, mai 2014, doi: 10.1021/jp502696w.
- [375] M. I. Saidaminov, J. Kim, A. Jain, R. Quintero-Bermudez, H. Tan, G. Long, F. Tan, A. Johnston, Y. Zhao, O. Voznyy, et E. H. Sargent, « Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air », *Nat Energy*, vol. 3, n° 8, p. 648-654, août 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0192-2.
- [376] T. J. Jacobsson, L. J. Schwan, M. Ottosson, A. Hagfeldt, et T. Edvinsson, « Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction », *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 22, p. 10678-10685, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01481.
- [377] X. Cheng, L. Jing, Y. Zhao, S. Du, J. Ding, et T. Zhou, « Crystal orientation-dependent optoelectronic properties of MAPbCl₃ single crystals », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 6, p. 1579-1586, 2018, doi: 10.1039/C7TC05156E.
- [378] A. A. Medjahed, P. Dally, T. Zhou, N. Lemaitre, D. Djurado, P. Reiss, et S. Pouget, « Unraveling the Formation Mechanism and Ferroelastic Behavior of MAPbI₃ Perovskite Thin Films Prepared in the Presence of Chloride », *Chem. Mater.*, vol. 32, n° 8, p. 3346-3357, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b04239.
- [379] T. J. Jacobsson, J.-P. Correa-Baena, E. Halvani Anaraki, B. Philippe, S. D. Stranks, M. E. F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J.-E. Moser, H. Rensmo, et A. Hagfeldt, « Unreacted PbI₂ as a Double-Edged Sword for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, n° 32, p. 10331-10343, août 2016, doi: 10.1021/jacs.6b06320.
- [380] A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, et A. V. Batista da Silva, « Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 13, p. 1930-1932, sept. 1996, doi: 10.1063/1.117625.
- [381] K. G. Stamplecoskie, J. S. Manser, et P. V. Kamat, « Dual nature of the excited state in organic-inorganic lead halide perovskites », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 208-215, 2015, doi: 10.1039/C4EE02988G.
- [382] A. E. Dugan et H. K. Henisch, « Fundamental optical absorption and photo-conduction in PbI₂ single crystals », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, n° 10, p. 1885-1890, oct. 1967, doi: 10.1016/0022-3697(67)90165-5.
- [383] G. El-Hajje, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, T. Guillemot, J.-F. Guillemoles, M. Sessolo, H. J. Bolink, et L. Lombez, « Quantification of spatial inhomogeneity in perovskite solar cells by hyperspectral luminescence imaging », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 7, p. 2286-2294, 2016, doi: 10.1039/C6EE00462H.
- [384] P. P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews, et S. G. Mhaisalkar, « Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells », *Materials Today*, vol. 17, n° 1, p. 16-23,

janv. 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2013.12.002.

[385] Y. Tian et I. G. Scheblykin, « Artifacts in Absorption Measurements of Organometal Halide Perovskite Materials: What Are the Real Spectra? », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n° 17, p. 3466-3470, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b01406.

[386] D. D. Purkayastha, R. Brahma, M. G. Krishna, et V. Madhurima, « Effects of metal doping on photoinduced hydrophilicity of SnO₂ thin films », *Bulletin of Materials Science*, vol. 38, n° 1, p. 203-208, févr. 2015, doi: 10.1007/s12034-014-0820-9.

[387] J.-P. Correa-Baena, M. Anaya, G. Lozano, W. Tress, K. Domanski, M. Saliba, T. Matsui, T. J. Jacobsson, M. E. Calvo, A. Abate, M. Grätzel, H. Míguez, et A. Hagfeldt, « Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-optical Properties, and Ionic Movement », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 25, p. 5031-5037, juill. 2016, doi: 10.1002/adma.201600624.

[388] L. A. Muscarella, E. M. Hutter, S. Sanchez, C. D. Dieleman, T. J. Savenije, A. Hagfeldt, M. Saliba, et B. Ehrler, « Crystal Orientation and Grain Size: Do They Determine Optoelectronic Properties of MAPbI₃ Perovskite? », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n° 20, p. 6010-6018, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcllett.9b02757.

[389] S. Shao, M. Abdu-Aguye, T. S. Sherkar, H.-H. Fang, S. Adjokatse, G. ten Brink, B. J. Kooi, L. J. A. Koster, et M. A. Loi, « The Effect of the Microstructure on Trap-Assisted Recombination and Light Soaking Phenomenon in Hybrid Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, n° 44, p. 8094-8102, nov. 2016, doi: 10.1002/adfm.201602519.

[390] G. E. Eperon, V. M. Burlakov, P. Docampo, A. Goriely, et H. J. Snaith, « Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 1, p. 151-157, janv. 2014, doi: 10.1002/adfm.201302090.

[391] M. Stolterfoht, V. M. Le Corre, M. Feuerstein, P. Caprioglio, L. J. A. Koster, et D. Neher, « Voltage-Dependent Photoluminescence and How It Correlates with the Fill Factor and Open-Circuit Voltage in Perovskite Solar Cells », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 12, p. 2887-2892, déc. 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b02262.

[392] B. Li, Y. Zhang, L. Fu, T. Yu, S. Zhou, L. Zhang, et L. Yin, « Surface passivation engineering strategy to fully-inorganic cubic CsPbI₃ perovskites for high-performance solar cells », *Nat Commun*, vol. 9, n° 1, p. 1076, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03169-0.

[393] S.-Y. Wang, C.-P. Chen, C.-L. Chung, C.-W. Hsu, H.-L. Hsu, T.-H. Wu, J.-Y. Zhuang, C.-J. Chang, H. M. Chen, et Y. J. Chang, « Defect Passivation by Amide-Based Hole-Transporting Interfacial Layer Enhanced Perovskite Grain Growth for Efficient p-i-n Perovskite Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 43, p. 40050-40061, oct. 2019, doi: 10.1021/acsam.9b13952.

[394] Q. An, Q. Sun, A. Weu, D. Becker-Koch, F. Paulus, S. Arndt, F. Stuck, A. S. K. Hashmi, N. Tessler, et Y. Vaynzof, « Enhancing the Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells by up to 120 mV Using π -Extended Phosphoniumfluorene Electrolytes as Hole Blocking Layers », *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, n° 33, p. 1901257, sept. 2019, doi: 10.1002/aenm.201901257.

[395] S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, et M. Saliba, « Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture », *Science*, vol. 362, n° 6413, p. 449-453, oct. 2018, doi: 10.1126/science.aat3583.

[396] Y. Bai, S. Xiao, C. Hu, T. Zhang, X. Meng, Q. Li, Y. Yang, K. S. Wong, H. Chen, et S. Yang, « A pure and stable intermediate phase is key to growing aligned and vertically monolithic perovskite crystals for efficient PIN planar perovskite solar cells with high processibility and stability », *Nano Energy*, vol. 34, p. 58-68, avr. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.02.019.

[397] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, et S. Doi, « Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 15, n° 3, p. 034203, juin 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/3/034203.

[398] Y.-J. Pu, T. Chiba, K. Ideta, S. Takahashi, N. Aizawa, T. Hikichi, et J. Kido, « Fabrication of Organic Light-Emitting Devices Comprising Stacked Light-Emitting Units by Solution-Based Processes », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 8, p. 1327-1332, févr. 2015, doi: 10.1002/adma.201403973.

[399] Z. Wei et J. Xing, « The Rise of Perovskite Light-Emitting Diodes », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, n° 11, p. 3035-3042, juin 2019, doi: 10.1021/acs.jpcllett.9b00277.

- [400] Z. Zhu, Y. Bai, H. K. H. Lee, C. Mu, T. Zhang, L. Zhang, J. Wang, H. Yan, S. K. So, et S. Yang, « Polyfluorene Derivatives are High-Performance Organic Hole-Transporting Materials for Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 46, p. 7357-7365, déc. 2014, doi: 10.1002/adfm.201401557.
- [401] H. Kwon, J. W. Lim, J. Han, L. N. Quan, D. Kim, E.-S. Shin, E. Kim, D.-W. Kim, Y.-Y. Noh, I. Chung, et D. H. Kim, « Towards efficient and stable perovskite solar cells employing non-hygroscopic F4-TCNQ doped TFB as the hole-transporting material », *Nanoscale*, vol. 11, n° 41, p. 19586-19594, 2019, doi: 10.1039/C9NR05719F.
- [402] M. Li, S. Liu, F. Qiu, Z. Zhang, D. Xue, et J. Hu, « High-Efficiency CsPbI₂Br Perovskite Solar Cells with Dopant-Free Poly(3-hexylthiophene) Hole Transporting Layers », *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, n° 21, p. 2000501, juin 2020, doi: 10.1002/aenm.202000501.
- [403] H. C. Brinkman, « The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, n° 4, p. 571-571, avr. 1952, doi: 10.1063/1.1700493.
- [404] S. Prathapani, D. Choudhary, S. Mallick, P. Bhargava, et A. Yella, « Experimental evaluation of room temperature crystallization and phase evolution of hybrid perovskite materials », *CrystEngComm*, vol. 19, n° 27, p. 3834-3843, 2017, doi: 10.1039/C7CE00402H.
- [405] F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, et J. Qiao, « Stable α/δ phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission », *Chem. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 800-805, 2017, doi: 10.1039/C6SC03542F.
- [406] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, U. Röhrlisberger, et M. Grätzel, « Entropic stabilization of mixed A-cation ABX₃ metal halide perovskites for high performance perovskite solar cells », *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 2, p. 656-662, 2016, doi: 10.1039/C5EE03255E.
- [407] R. T. Ross, « Some Thermodynamics of Photochemical Systems », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, n° 12, p. 4590-4593, juin 1967, doi: 10.1063/1.1840606.
- [408] B. Yang, J. Keum, O. S. Ovchinnikova, A. Belianinov, S. Chen, M.-H. Du, I. N. Ivanov, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, et K. Xiao, « Deciphering Halogen Competition in Organometallic Halide Perovskite Growth », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 15, p. 5028-5035, avr. 2016, doi: 10.1021/jacs.5b13254.
- [409] P. Terpstra et H. G. Westenbrink, « On the crystal structure of lead-iodide », *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen*, vol. 29, p. 431-442, 1926.
- [410] W. Nieuwenkamp et J. M. Bijvoet, « Die Kristallstruktur von Bleibromid PbBr₂ », *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)*, vol. 84, p. 49-61, 1932.
- [411] A. A. Zhumekenov, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, E. Alarousu, S. P. Sarmah, B. Murali, I. Dursun, X.-H. Miao, A. L. Abdelhady, T. Wu, O. F. Mohammed, et O. M. Bakr, « Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length », *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n° 1, p. 32-37, juill. 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00002.
- [412] G. A. Martin, « Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène », *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 16, n° 5, p. 181-191, 1981, doi: 10.1051/rphysap:01981001605018100.
- [413] A. O. Alvarez, R. Arcas, C. A. Aranda, L. Bethencourt, E. Mas-Marzá, M. Saliba, et F. Fabregat-Santiago, « Negative Capacitance and Inverted Hysteresis: Matching Features in Perovskite Solar Cells », *Chemical Physics*, p. 17, mai 2020.
- [414] D. Liu et T. L. Kelly, « Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques », *Nature Photon*, vol. 8, n° 2, p. 133-138, févr. 2014, doi: 10.1038/nphoton.2013.342.
- [415] H. Zhang, J. Cheng, D. Li, F. Lin, J. Mao, C. Liang, A. K.-Y. Jen, M. Grätzel, et W. C. H. Choy, « Toward All Room-Temperature, Solution-Processed, High-Performance Planar Perovskite Solar Cells: A New Scheme of Pyridine-Promoted Perovskite Formation », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 13, p. 1604695, avr. 2017, doi: 10.1002/adma.201604695.
- [416] T. Matsui, J.-Y. Seo, M. Saliba, S. M. Zakeeruddin, et M. Grätzel, « Room-Temperature Formation of Highly Crystalline Multication Perovskites for Efficient, Low-Cost Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 15, p. 1606258, avr. 2017, doi: 10.1002/adma.201606258.

- [417] H. Yu, X. Liu, Y. Xia, Q. Dong, K. Zhang, Z. Wang, Y. Zhou, B. Song, et Y. Li, « Room-temperature mixed-solvent-vapor annealing for high performance perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 1, p. 321-326, 2016, doi: 10.1039/C5TA08565A.
- [418] L. Huang, Z. Hu, J. Xu, K. Zhang, J. Zhang, et Y. Zhu, « Multi-step slow annealing perovskite films for high performance planar perovskite solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, p. 377-382, oct. 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.018.
- [419] J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S. M. Cho, et N.-G. Park, « Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n° 20, p. 1501310, oct. 2015, doi: 10.1002/aenm.201501310.
- [420] Q. Xu, W. Shao, X. Zhang, J. Liu, X. Ouyang, X. Tang, et W. Jia, « Low-temperature photoluminescence spectroscopy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ perovskite single crystals », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 792, p. 185-190, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.016.
- [421] H.-S. Duan, H. Zhou, Q. Chen, P. Sun, S. Luo, T.-B. Song, B. Bob, et Y. Yang, « The identification and characterization of defect states in hybrid organic-inorganic perovskite photovoltaics », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 1, p. 112-116, 2015, doi: 10.1039/C4CP04479G.
- [422] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, et C. Ballif, « Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, n° 6, p. 1035-1039, mars 2014, doi: 10.1021/jz500279b.
- [423] S. Pang, X. Li, H. Dong, D. Chen, W. Zhu, J. Chang, Z. Lin, H. Xi, J. Zhang, C. Zhang, et Y. Hao, « Efficient Bifacial Semitransparent Perovskite Solar Cells Using $\text{Ag}/\text{V}_2\text{O}_5$ as Transparent Anodes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 15, p. 12731-12739, avr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b01611.
- [424] K. A. Bush, C. D. Bailie, Y. Chen, A. R. Bowring, W. Wang, W. Ma, T. Leijtens, F. Moghadam, et M. D. McGehee, « Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 20, p. 3937-3943, mai 2016, doi: 10.1002/adma.201505279.
- [425] Q. Han, Y.-T. Hsieh, L. Meng, J.-L. Wu, P. Sun, E.-P. Yao, S.-Y. Chang, S.-H. Bae, T. Kato, V. Bermudez, et Y. Yang, « High-performance perovskite/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ monolithic tandem solar cells », *Science*, vol. 361, n° 6405, p. 904-908, août 2018, doi: 10.1126/science.aat5055.
- [426] V. Quaschnig et R. Hanitsch, « Influence of shading on electrical parameters of solar cells », in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, Washington, DC, USA, 1996, p. 1287-1290, doi: 10.1109/PVSC.1996.564368.
- [427] D. R. Ceratti, Y. Rakita, L. Cremonesi, R. Tenne, V. Kalchenko, M. Elbaum, D. Oron, M. A. C. Potenza, G. Hodes, et D. Cahen, « Self-Healing Inside APbBr_3 Halide Perovskite Crystals », *Adv. Mater.*, vol. 30, n° 10, p. 1706273, mars 2018, doi: 10.1002/adma.201706273.
- [428] S. Olthof et K. Meerholz, « Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI_3 perovskites », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 40267, févr. 2017, doi: 10.1038/srep40267.
- [429] M. Saliba, J.-P. Correa-Baena, C. M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, et A. Abate, « How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular ($n-i-p$) and Inverted ($p-i-n$) Architectures », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 13, p. 4193-4201, juill. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00136.

Développement de cellules solaires pérovskites semi-transparentes de type P-I-N dans la perspective d'une application tandem

Résumé : Le cœur de cette thèse expérimentale porte sur l'élaboration et le développement de cellules solaires pérovskites en simple jonction et ce, essentiellement dans la structure de type P-I-N, *i.e.* avec l'ordre des dépôts (par enduction centrifuge) suivant : couche de transport de trous / couche pérovskite / couche de transport d'électrons. Le fort potentiel des matériaux pérovskites dans le photovoltaïque et en particulier pour des applications tandems (avec silicium, notamment) a orienté cette thèse vers l'objectif d'aboutir à des dispositifs pérovskites dans une configuration semi-transparente. Les travaux réalisés portent donc sur deux axes majeurs, chacun réalisés avec deux matériaux pérovskites différents, à savoir la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\{\text{Cl}\}$ puis la pérovskite $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, dont l'évolution se caractérise par de meilleures efficacités, stabilités et reproductibilités.

Le premier axe est consacré à la mise en œuvre de cellules solaires opaques en s'intéressant notamment à la cristallisation de la couche pérovskite sur la couche de transport de trous. Ceci a été effectué en fonction de la nature de cette dernière, des paramètres relatifs à l'utilisation de l'anti-solvant et de ceux relatifs au recuit de la couche pérovskite.

Enfin le second axe majeur traite de l'adaptation de ces dispositifs opaques en dispositifs semi-transparentes *via*, d'abord, l'optimisation de l'interface de type N et, ensuite, l'intégration d'une électrode transparente conductrice. La compatibilité de cette électrode avec ces dispositifs pérovskites et les caractéristiques photovoltaïques de ces derniers dans la configuration semi-transparente ont également été investiguées.

Mots clés : Pérovskite, Semi-transparent, Simple jonction, Type P-I-N.

Development of semi-transparent P-I-N-type perovskite solar cells with the prospect of a tandem application

Abstract: The heart of this experimental PhD work deals with the development of single junction perovskite solar cells in the P-I-N-type structure *i.e.*, with the following deposition order (by spin coating): hole transport layer / perovskite layer / electron transport layer. The great potential of perovskite materials in photovoltaics and particularly in tandem applications (with silicon, notably) head towards the purpose to results in semi-transparent perovskite solar cells. Investigations are divided in two major axes, each one realized with two different perovskite materials, namely $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\{\text{Cl}\}$ perovskite, then $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_{1-y}\text{Cs}_y\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ perovskite, the evolution of which is characterized by better efficiency, stability et reproducibility.

The first axis is dedicated to the elaboration of opaque perovskite solar cells with a special focus on the perovskite layer crystallization upon the hole transport layer. This is achieved by varying the nature of the latter, the parameters related to the anti-solvent utilization and those related to the thermal annealing of the perovskite layer.

Lastly, the second axis deals with the change of the opaque perovskite devices into semi-transparent ones *via*, firstly, the optimization of N-type interface and, secondly, the integration of a conductive transparent electrode. The compatibility of this electrode regarding these perovskite devices and the photovoltaic characteristics of the latter in semi-transparent configuration are also investigated.

Keywords: Perovskite, Semi-transparent, Single junction, P-I-N-type.