



MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Abbés LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCE ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Science de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Elaboration des couches pérovskites par une méthode
sol-gel

Dirigé par : **Dr. Khelfaoui fatima**

Réalisé par :

- NABTI ROUMISSA
- MEBARKIA DOUNIA

Membres de jury :

Pr. Boumaaza

Dr. Karouaz

Soutenu le : 30/06/2019

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

Remerciement :

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord, notre travail a été réalisé au seins de l'université **ABBES
LAGHROUR.KHENCHELA.***

*Nous tenons à remercier du plus profond de nos cœurs **Madame Khelifaoui
Fatima** qui nous accompagner tout au long de notre devoir et qui n'a cessé de nous motiver.*

*Par ailleurs nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre chère doctorante **BELAÏDI Itidel** qui nous aidé pratiquement comme il le fallait.*

*On remercie sincèrement les membres de jury « **Pr.C.BOUMAAZA et
Dr.F.A.KAROUAZ** », d'avoir accepté*

D'évaluer notre travail.

*On remercie aussi **NABTI Hiba** et **Mme. SHENAK Samra** pour leurs aides et leurs encouragements.*

Ainsi que tout les professeurs qui nous ont enseigné car si nous étions là aujourd'hui c'est bien grâce à vous tous.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la contribution de la réalisation de ce travail.

Dédicace :

Même si l'amour que J'éprouve pour mes proches est inconditionnel j'aimerais leur consacrer ces dernières lignes de mon travail pour les remercier infiniment de m' avoir soutenue aussi bien moralement que matériellement et d'avoir été toujours présent quand il le fallait mes côtés.

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de nos combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie. A nes frères :Aymen,Aouthmane et Omar,à mes sœurs :Rania,Omaïma,Soundous et Ikram .à mes oncles, mes tantes sans oublié mon grand-père N.Abdelkader et mes grands-mères, tous les familles surtout 'Boubou'.

A mes chers amies surtout 'Bouchami Abir'.

A tous les enseignants qui nous ont étudiés.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, nous vous disons merci.

Maïssa

Dédicace :

Même si l'amour que J'éprouve pour mes proches est inconditionnel j'aimerais leur consacrer ces dernières lignes de mon travail pour les remercier infiniment de m'avoir soutenue aussi bien moralement que matériellement et d'avoir été toujours présent quand il le fallait mes côtés.

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de nos combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie. A mes frères :Fethi,Redha et Zakaria,à mes sœurs :Abla,Sakina et Besma .à mes oncles, mes tantes .

A mes chers amies surtout 'Bouchami Abir'.

A tous les enseignants qui nous ont étudiés.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, nous vous disons merci.

Doudou

SOMMAIRE

Introduction générale	1
<i>Chapitre. I : Généralités sur les couches minces et les couches hybrides organiques-inorganiques</i>	
I. Généralité sur les couches minces	3
I.1. Introduction	3
I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	3
I.2.1. procédés physiques	4
I.2.1.1. Evaporation par effet joule	4
I.2.1.2. Ablation laser	5
I.2.1.3. La pulvérisation cathodique	5
I.2.2. Procédés chimiques	6
I.2.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur	6
I.2.2.2. Spray pyrolyse	6
I.2.2.3. Sol-gel	7
I.2.2.3.1. Centrifugation « Spin-coating »	7
I.2.2.3.2. Trempage-retrait « Dip-coating »	8
I.2.2.3.3. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel	9
I.3. Les applications des couches minces	10
I.3.1. Couches de protection	10
I.3.2. Couches pour l'optique:	11

I.3.2.1.Couches réfléchissantes	11
I.3.2.2.Couches anti-reflets	11
I.3.3.1. L'interconnexion	11
I.3.3.2. Les couches pour des dispositifs électroniques	12
I.3.3.2.1. Application des couches minces dans les cellules solaires	12
I.4.Caractéristiques d'une cellule solaire	12
a. Tension à circuit ouvert V_{oc}	13
b. Courant de court circuit I_{cc}	13
c. Point de fonctionnement P_m	14
d. Facteur de forme FF	14
e. Rendement η	14
I.4.1. Les différentes générations des cellules solaires	15
I.4.1.1.1ère génération	15
I.4.1.2. 2ème génération	17
I.4.1.3. 3ème génération	18
I.5.Les couches pérovskites	20
I.5.1. Introduction	20
I.5.2.La pérovskite hybride organique-inorganique :	20
I.5.2.1.Pourquoi des matériaux hybrides ?	20
I.5.2.2.Structure	21
I.5.2.3. Les propriétés optiques	23
I.5.2.4.Les propriétés électriques	24

I.5.3. Dégradations des couches pérovskites hybrides	26
I.5.4. L'application des couches pérovskites hybrides dans les cellules solaires	27
I.5.4.1. La structure de la cellule	27
Chapitre II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation	
II. Introduction	29
II.1. Protocole d'élaboration des couches CH ₃ NH ₃ PbI ₃	29
II.1.1. Préparation de la poudre Méthyle ammonium iode (CH ₃ NH ₃ I)	29
II.1.1.1. L'évaporateur rotatif	30
II.1.2. La préparation de la solution pérovskite	31
II.1.3. Réalisation des couches CH ₃ NH ₃ PbI ₃	32
II.1.3.1. Nettoyage des substrats	32
II.1.3.2. Dépôt des couches minces par spin-coating	32
II.2. Techniques d'analyse	33
II.2.1. Caractérisations structurales	33
II.2.1.1. Diffraction des rayons x	33
II.2.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	36
II.2.1.3. Microscope à force atomique (AFM)	37
II.2.1.4. Mesure de l'épaisseur par profilométrie	38
II.2.2. Caractérisation optique	39
II.2.2.1. Spectroscopie UV-Visible	39
II.2.3. Caractérisation électrique	41
II.2.3.1. La caractérisation par deux pointes	41

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions	
III. Introduction	45
III.1. Analyse structurale en exploitant les spectres DRX	45
III.2. Analyse des surfaces par microscope à force atomique	48
III.3. Investigation par Microscope électronique à Balayage (MEB)	48
III.4. Mesure de l'épaisseur par profil-mètre	50
III.5. Analyse optique	50
III.6. Caractérisation électrique	53
Conclusion générale	56
Bibliographie	57
Résumé	

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I.1	Les valeurs des constantes de diffusion (D) et des longueurs de diffusion (LD) des porteurs de charge	
Tableau III.1	Paramètres structuraux calculés à partir des spectres DRX	
Tableau III.2	Gap optique et le désordre pour les deux couches	
Tableau III.3	Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min	
Tableau III.4	Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min	

LISTE DES FIGURES:

Figure I.1	Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces	4
Figure I.2	Système d'évaporation par effet joule	5
Figure I.3	Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser	5
Figure I.4	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	6
Figure I.5	Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique.	8
Figure I.6	Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.	9
Figure I.7	Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).	10
Figure I.8	Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairage.	14
Figure I.9	Cellules solaires monocristallines.	17
Figure I.10	Cellules solaires polycristallines.	18
Figure I.11	Cellules solaires à base de silicium amorphe.	19
Figure I.12	Structure d'une cellule triple-jonction	21
Figure I.13	structure cristalline de pérovskite	23
Figure I.14	Spectre DRX .	24
Figure I.15	Structure de la cellule utilisée pour mesurer la photoluminescence (PL).	24
Figure I.16	Coefficient d'absorption du film pérovskite(en rouge) comparé à celui du silicium cristallin.	25
Figure I.17	Image MEB de la structure de la cellule à base de pérovskite.	26
Figure I.18	Réactions chimiques expliquant la décomposition.	27
Figure I.19	prototype d'une cellule solaire à base du pérovskite organique-inorganique	30
Figure II.1	les solutions initiales	31
Figure II.2	L'évaporateur rotatif utilisé dans ce travail	32
Figure II.3	la poudre CH ₃ NH ₃ I	32
Figure II.4	la solution pérovskite	33
Figure II.5	appareil de spin coating utilisé	34

Figure II.6	Famille de plans cristallins en condition de Diffraction de Bragg	35
Figure II.7	Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre	36
Figure II.8	Microscope électronique à balayage (MEB)	38
Figure II.9	Schéma d'un appareil de microscope à la force atomique	39
Figure II.10	Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre	40
Figure II.11	Photo-spectromètre UV-Visible	41
Figure II.12	Principe de mesure électrique par la technique de deux pointes	43
Figure II.13	Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de pérovskite	45
Figure III.1	Spectres de DRX des couches minces $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparées à différentes vitesses de rotations-a) 1000 tr/min et b) 1500 tr/min	47
Figure III.2	Méthode de Williamson-Hall pour calculer la taille des cristallites et les contraintes	48
Figure III.3	Images obtenues par l'AFM ; a)1000rpm, b)1500rpm	49
Figure III.4	Photographie d'une couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborée durant ce travail	50
Figure III.5	Images MEB obtenues pour la deuxième couche -a) morphologie, b) image des grains	50
Figure III.6	Spectres de la transmittance des deux couches réalisées	51
Figure III.7	Spectre d'absorption de la couche déposée à 1500tr/min	52
Figure III.8	le gap optique a)1000rpm,b)1500rpm	53
Figure III.9	Caractéristiques I (V) à différentes températures pour les couches élaborées avec une vitesse de : a)1000 rpm et b)1500rpm	54
Figure III.10	Méthode de calcul de l'énergie d'activation	55

INTRODUCTION GENERALE :

Ces dernières années, la technologie s'est développée rapidement et son usage s'est élargi énormément dans notre vie quotidienne. Par conséquent, la demande sur l'énergie s'est accrue de plus en plus.

La recherche dans les domaines des énergies s'est orientée vers les énergies propres non polluantes, sûres et renouvelables telle que l'énergie solaire. Dans ce contexte et en ce qui concerne la conversion photovoltaïque, de nouveaux matériaux promoteurs dits pérovskites hybrides organiques-inorganique sont apparues depuis quelques années. Ces matériaux ont combiné les propriétés des matériaux organiques et celles des matériaux inorganiques pour donner d'excellentes propriétés structurales, optiques et électriques. En effet, le rendement énergétique des cellules solaires à base de ces matériaux a passé de 3,8 % en 2003 [1] à 22% en 2017 [2].

Malgré la recherche intensive focalisée sur ces matériaux, le mécanisme de croissance des films pérovskite hybride organique-inorganique n'est pas encore élucidé et nécessite plus d'investigation.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'élaboration et la caractérisation des couches pérovskites organiques-inorganiques méthyle ammonium triode de plomb $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, déposées à basse température sur des substrats en verre, par la technique spin-coating.

En plus de cette introduction générale, ce manuscrit est constitué de trois chapitres et une conclusion générale ;

Le premier chapitre présente des notions générales sur les couches minces, les techniques de leurs élaborations et leurs applications ainsi que l'état de l'art des couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le protocole expérimental suivi pour l'élaboration des films ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées; diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage ,le microscope à force

atomique, profil -mètre, spectroscopie UV-visible et la caractérisation électrique à deux pointes.

Dans le troisième chapitre, nous illustrons les résultats obtenues et la discussion.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale qui englobe tous les résultats obtenus durant ce travail.

I. Généralité sur les couches minces:**I.1. Introduction :**

La notion « couche mince » est portée à tous matériaux dont l'une de ces dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne un changement des propriétés physique selon cette dimension [3].

Dans les dernières décennies, les applications et la technologie des couches minces connaissent un développement très important. Cette remarquable intérêt des couches minces est due à la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. Plusieurs matériaux ont été utilisés pour déposer des couches minces de différentes épaisseurs allant de μ jusqu'à nm tel que les éléments de transition, les carbures, les nitrures, les oxydes, les alliages métalliques, les composés intermétallique et les composés organiques.

I.2.Méthodes d'élaboration des couches minces :

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-1.

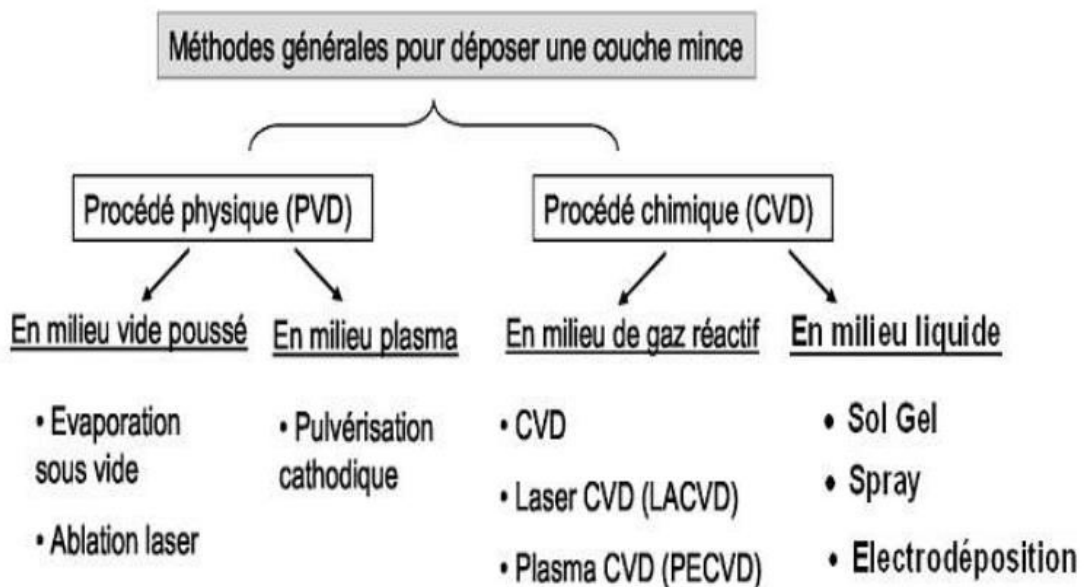


Figure I.1. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces[4].

I.2.1. procédés physiques :

Les procédés de dépôt physiques en phase vapeur (PVD) regroupent principalement l'évaporation par effet joule, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- La création des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I.2.1.1. Evaporation par effet joule :

Le matériau à évaporer est placé sous vide dans un creuset en tungstène, tantale ou molybdène dans lequel passe un fort courant. Sous l'effet joule, le creuset chauffe et amène le matériau à son point de fusion, d'ébullition, puis évaporation. L'élément chauffant peut être aussi un filament en tungstène ou une nacelle métallique ou en céramique. Les inconvénients de cette technique sont :

- Il est pratiquement impossible de déposer les matériaux qui nécessitent une température d'évaporation plus élevée que celle du matériau qui constitue le creuset (plus de 2000 °C).
- le filament chauffant, produit des vapeurs parasites qui limitent la qualité du vide dans la chambre de dépôt.

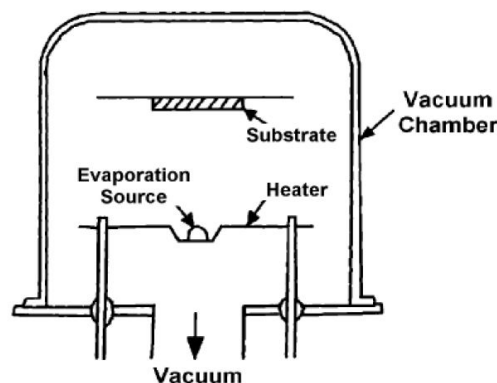


Figure I.2. Système d'évaporation par effet joule[5].

I.2.1.2. Ablation laser :

L'ablation laser (PLD Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [6].

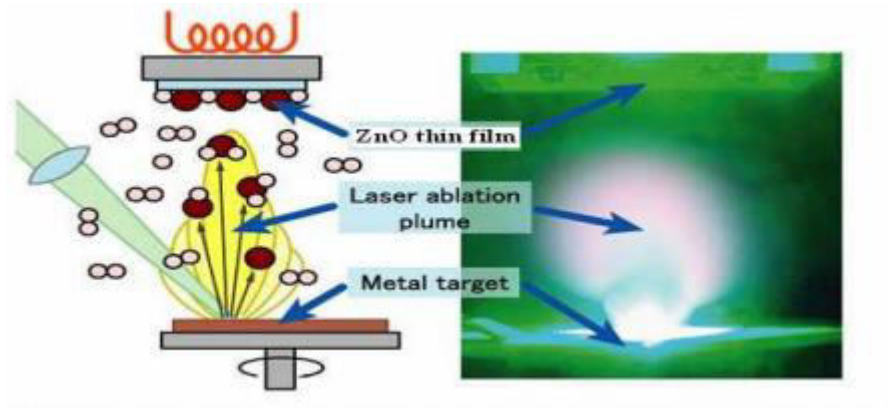


Figure. I.3 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [6]

I.2.1.3. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [7,8].

Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [9].

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

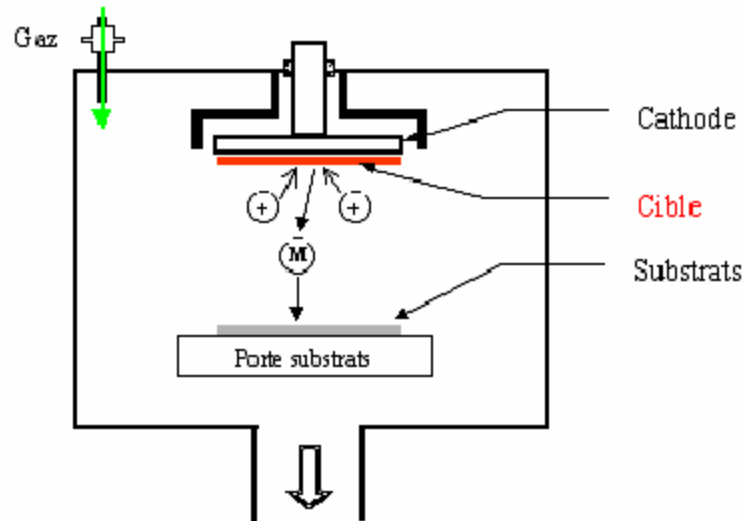


Figure I.4. Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [10].

I.2.2. Procédés chimiques :

I.2.2.1. Dépôts chimiques en phase vapeur :

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [11] ou à basse pression [12] ;
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [13], la photo-CVD [14], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nano fils » de ZnO [15].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et d'avoir une température de réaction souvent élevée.

I.2.2.2. Spray pyrolyse :

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer

la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure.I.5) [16].

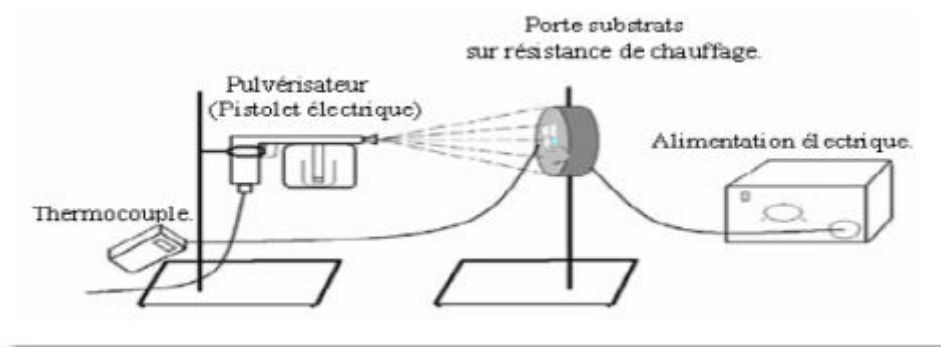


Figure. I.5 : Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [17]

I.2.2.3.Sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [6]. .

Le procédé sol gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces. Les techniques les plus utilisées sont le « spin-coating » et le « dip-coating ».

I.2.2.3.1. Centrifugation « Spin-coating » :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des

investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les surfaces sont de l'ordre du cm^2 . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur (la Figure I.6) :

- 1) Le dépôt de la solution ;
- 2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé .[18]



Figure I.6 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating.[19]

1.2.2.3.2. Trempage-retrait « Dip-coating » :

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande surface. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur. Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure I.7). Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. Le procédé a été décrit en quatre étapes [20]:

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,

- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- formation de la couche et l'évaporation du solvant.

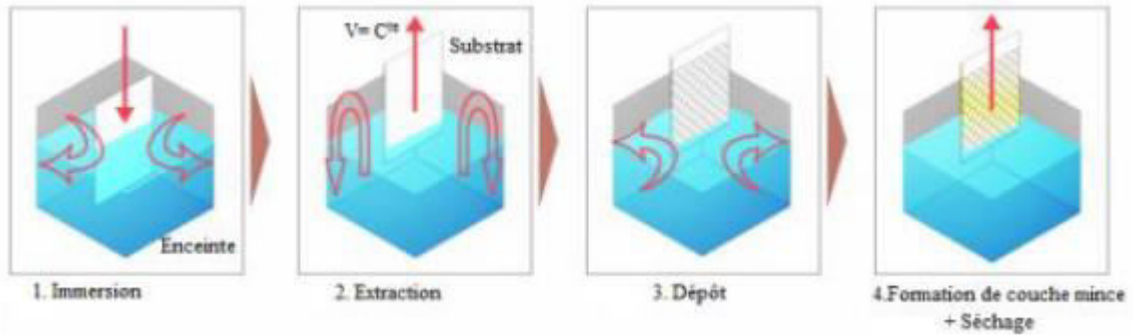


Figure I.7 : Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait)

I.2.2.3.3. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel :

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- Grande pureté du produit.
- Basse température du procédé.
- Faible investissement en capital.
- Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- Grande maîtrise du dopage.
- Faible épaisseur du revêtement

Malgré ces avantages, la technique sol-gel a les inconvénients suivant:

- Prix des précurseurs organométalliques élevé.
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- Temps de procédé souvent long.
- fissuration lors du séchage.
- Toxicité de certains précurseurs.

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux.

I.3. Les applications des couches minces :

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents type de substrat (rigide, flexible...) [21]. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons :

I.3.1. Couches de protection :

Les dépôts en couche mince peuvent être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- Couches anti-corrosion
- Surfaces dures
- Surfaces de frottement mais ces domaines d'applications se ne sont pas les seuls, car il existe d'autres secteurs là où la technologie des couches minces a été vastement employée comme :

Thermique: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne),

Biologie: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...

Décoration: montres, lunettes, bijoux, équipements de maison...

I.3.2. Couches pour l'optique :

En optique la technologie couche mince est principalement exploitée pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et d'autre part les couches au contraire antireflet.

I.3.2.1. Couches réfléchissantes :

Dans le premier cas on trouve les applications de type miroir plan ou non (par exemple: miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice, immédiatement après le dépôt d'aluminium, c'est à dire dans le même cycle de vide. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

I.3.2.2. Couches anti-reflets :

Les couches anti-reflets et/ou anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve sur toutes les optiques photographiques, certains verres de lunettes, quelques pare-brises de voiture...

I.3.3. Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques :

I.3.3.1. L'interconnexion :

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés, les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés (En premier lieu, l'aluminium, l'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre).

I.3.3.2. Les couches pour des dispositifs électroniques :

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs électroniques très employés telles les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe par exemple).

I.3.3.2.1. Application des couches minces dans les cellules solaires :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons (dont d'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron /trou dans les matériaux semi-conducteurs :
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électron/trou créées est nécessaire.

I.4. Caractéristiques d'une cellule solaire :

Une cellule photovoltaïque est définie par sa courbe caractéristique électrique (courant-tension). Elle indique la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule depuis le court-circuit jusqu'au circuit ouvert [22]

$$(V) = I_{ph} - I_0(V) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (\text{I-1})$$

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

I_0 : Densité de courant d'obscurité en Ampères.

V : Tension aux bornes de cellule en Volts.

I_s : Courant de saturation de la diode en Ampères.

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

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

T : Température en Kelvin.

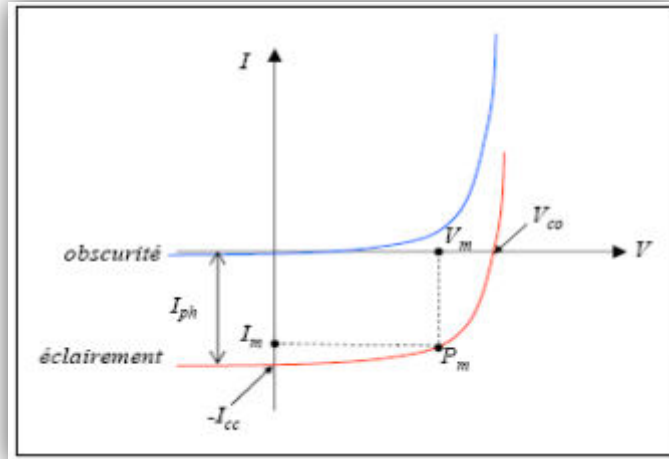


Figure I.8 : Caractéristique I-V d'une cellule solaire; à l'obscurité et sous éclairement [23].

a. Tension à circuit ouvert V_{co} :

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

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

b. Courant de court circuit I_{cc} :

mesuré en court circuit $V=0$,

d'où :

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

c. Point du fonctionnement P_m :

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

$$P_m = V_m \times I_m \quad (\text{I-4})$$

d. Facteur de forme FF :

A l'aide de la caractéristique courant-tension d'une cellule dans l'obscurité et sous éclairage, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique de la cellule photovoltaïque, donc le facteur de forme (FF) « en anglais : Fill Factor » [24] est défini comme le rapport entre la puissance maximale et le produit (I_{cc} , V_{co}); il est donné par la relation :

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

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

e. Rendement η :

Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule P_m et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule P_{inc} . Le rendement énergétique s'écrit [24] :

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

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

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

S : surface de la cellule photovoltaïque

$$P_m = FF \times I_{cc} \times V_{co}$$

$$\eta = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{inc} S} \quad (\text{I-7})$$

I.4.1. Les différentes générations des cellules solaires :

Trois technologies principales de cellules existent suivant leur mode de production :

I.4.1.1.1ère génération: cellules cristallines :

Ces cellules, généralement en silicium, ne comprennent qu'une seule jonction p-n. La technique de fabrication de ces cellules, basée sur la production de "wafers" à partir d'un silicium très pure, reste très énergivore et coûteuse. La limite théorique de rendement de ce type de cellule est de 27%. Les cellules les plus récentes s'approchent chaque année de plus en plus de cette limite. Leur fabrication est basé sur un cristal formé par refroidissement du silicium en fusion dans des creusets parallélépipédiques est ensuite découpé en fines tranches appelées "wafers". Les cellules sont alors obtenues après "dopage" et traitement de surface.

On distingue deux types de cellules cristallines :

❖ Les cellules monocristallines:

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension. On découpe ensuite le cristal en fines tranches qui donneront les cellules. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme [25].

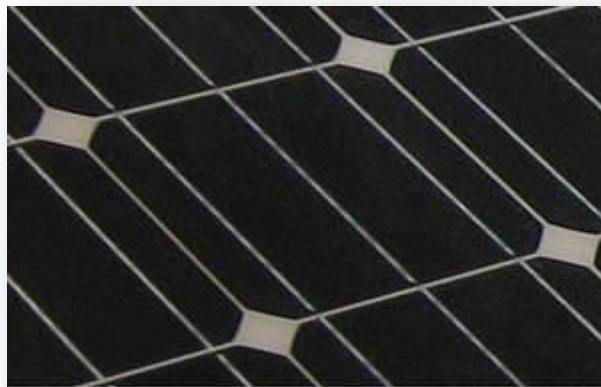


Figure I.9 : Cellules solaires monocristallines

Avantage :

- ✓ meilleur rendement, de 14 % à 16 % .
- ✓ Nombre de fabricants élevé [25].

Inconvénient

- ✓ Coût élevé.
- ✓ Rendement plus faible sous un faible éclairement ou un éclairement diffus.
- ✓ Baisse du rendement quand la température augmente [25].

❖ **Les cellules polycristallines :**

Pendant le refroidissement du silicium, il se forme plusieurs cristaux. La cellule photovoltaïque est d'aspect bleuté, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux.

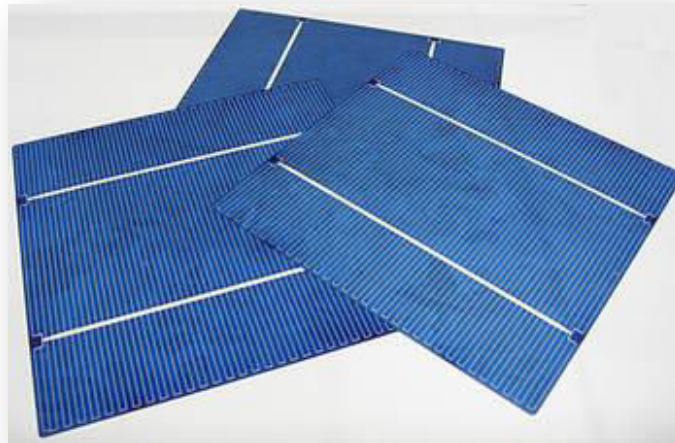


Figure I.10. Cellules solaires polycristallines.

Avantage

- ✓ Cellule carrée (à coins arrondis dans le cas du Si Monocristallin) permettant un meilleur foisonnement dans un module.
- ✓ rendement de conversion moyen peu moins bon que pour le monocristallin, rendement de 9 à 11 %.
- ✓ Moins cher que le monocristallin [25].

Inconvénient

- ✓ Rendement faible sous un faible éclairement ou soleil diffus [25].

I.4.1.2.2ème génération : couches minces "thin films" :

Dans le cas de "couches minces", le semi conducteur est directement déposé par évaporation sur un matériau support (du verre par exemple). Le silicium amorphe (a-Si) (silicium non cristallisé de couleur gris foncé), le tellurure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre indium (CIS) font notamment partie de cette génération. Ce sont des cellules de cette technologie que l'on retrouve dans les montres, calculatrices,... dites solaires !



Figure I.11 : Cellules solaires à base de silicium amorphe.

❖ **Le silicium amorphe :**

- ✓ Rendement de 6 à 7 % soit 60-70 W/cm².

Avantages:

- ✓ Moins coûteux que la première génération puisqu'elle consomme moins de matériau semi-conducteur.
- ✓ Moins polluant à la fabrication (Ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation du silicium en "wafers" (moins énergivores)).
- ✓ Fonctionnent avec éclairage faible.
- ✓ Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.
- ✓ Possibilité de créer des panneaux souples.
- ✓ Panneaux légers.

Inconvénients:

- ✓ Rendement global plus faible.
- ✓ Rendement moindre sous éclairage direct.
- ✓ Diminution de performance avec le temps plus importante.

❖ **Le tellure de Cadmium , Diséléniure de cuivre indium (avec ou sans Gallium)**

Il existe d'autres types de cellules "couches minces" : tellurure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre indium (CIS),...

Le CdTe présente de bonnes performances, mais la toxicité du cadmium reste problématique pour sa production. Leur rendement est de 11 à 15 % soit 110-150 Wc/m². En laboratoire, les cellules ont déjà atteint le rendement record « 2017 » de 21,7 % pour des cellules CIGS ! De quoi concurrencer les homologues cristallins !
[26]

Avantages :

- ✓ Fonctionnent avec éclairage faible.
- ✓ Moins sensible à l'ombrage et aux élévations de température.
- ✓ Possibilité de créer des panneaux souples.
- ✓ Panneaux légers.

Inconvénients :

- ✓ Rendement global plus faible en ce qui concerne les cellules commercialisées.
- ✓ Rendement moindre sous éclairage direct.
- ✓ Diminution de performance avec le temps plus importante.
- ✓ Durée de vie moins grande que les cellules cristallines.

I.4.1.3.3ème génération : Multijonction, concentration, pérovskites,.....

Pour améliorer les rendements des cellules et diminuer le coût, la recherche se tourne actuellement vers plusieurs pistes dont notamment :

- ❖ **Cellules multicouches:** superposition de multiples cellules aux propriétés différentes (utilisant des bandes d'énergie différentes permettant un balayage plus large du spectre solaire). Ce type de cellules est déjà commercialisé, mais principalement pour des applications spatiales. Les rendements obtenus sous concentration sont très prometteurs (au delà de 30 %).[26]

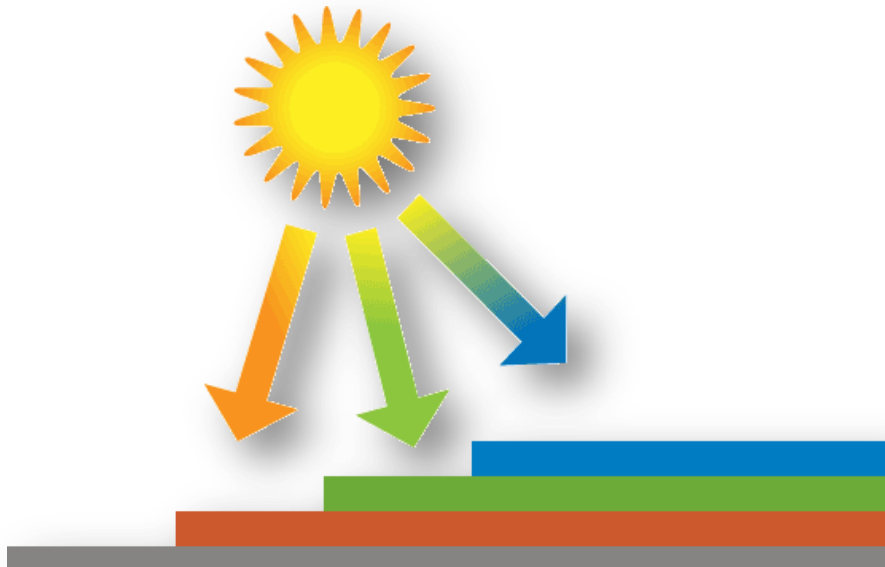


Figure I.12. Structure d'une cellule triple-jonction

- ❖ **Cellules à concentration** : (permet d'utiliser des photons à basse énergie qui ne sont habituellement pas absorbés par la cellule).
- ❖ **Cellules organiques**,...[26]
- ❖ **Les Cellules Pérovskites** : sont des cellules composées d'un élément hybride organique-inorganique ayant une structure de pérovskite.

I.5. Les couches pérovskites :

I.5.1. Introduction :

La pérovskite a été décrite en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav rose .Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekssovitch Perovski (1752-1856) [27]. la pérovskite est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes ou des matériaux hybrides organiques – inorganiques de formule générale ABX_3 présentant la même structure. Typiquement pour les oxydes, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélectricité (SrTiO_3), ferroélectricité (BaTiO_3), anti ferroélectricité (PbZrO_3), ferromagnétisme (YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3), La supraconductivité (SrTiO_3 - δ , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) [28.29].

I.5.2. La pérovskite hybride organique-inorganique :

Les pérovskites désignent une famille de matériaux ayant une structure cristalline particulière. Celles utilisées pour le solaire sont dites hybrides, comprenant à la fois des composés organiques et inorganiques. On peut ainsi allier les propriétés individuelles de chacune des composantes (propriétés coopératives) mais aussi obtenir des propriétés nouvelles (effets synergiques) résultant de la combinaison des deux. Ces matériaux sont Fruits des recherches de la filière du photovoltaïque organique. Les cellules solaires en pérovskite sont une alternative diablement séduisante aux cellules en silicium qui dominant aujourd'hui le marché, mais dont les limites performances, rigidité... sont connues depuis plusieurs années [30].

I.5.2.1. Pourquoi des matériaux hybrides ?

❖ **Choix illimité des formulations entre composantes organique et minérale :**

- nature des deux composantes.
- proportion relative des deux composantes.

- façon dont les deux composantes vont interagir.

❖ **Composante organique :**

- modifier les propriétés mécaniques.
- contrôler la porosité.
- ajuster la balance hydrophile/hydrophobe.
- contribuer à une propriété physique ou chimique particulière (optique, catalyse, ...)

❖ **Composante inorganique :**

- augmenter la tenue mécanique et thermique du matériau.
- moduler l'indice de réfraction.- contribuer à des propriétés électrochimiques, magnétiques, électriques, ... [31].

I.5.2.2. Structure :

La structure de cette pérovskite est désignée par la formule de AMX_3 [32], où A est le cation organique, M est un métal cationique et X est un halogénure [33], elle a une structure ionique, où les MX_6 forment un *octaèdre* dont les sommets sont les X et M est le centre.

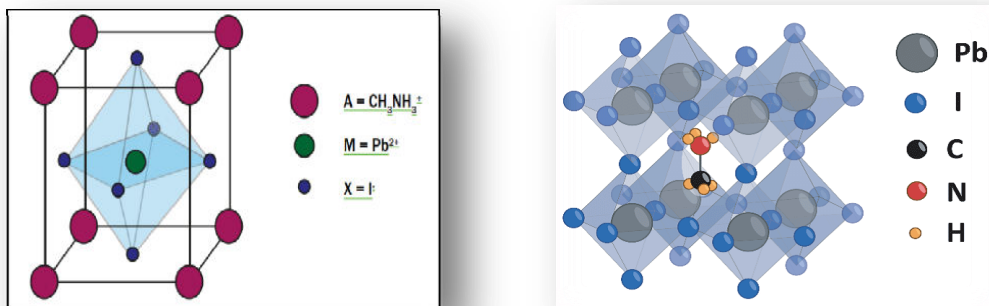


Figure I.13: structure cristalline de pérovskite [33].

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordination 6 et les cations A localisés dans la cavité cube octaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 [34].

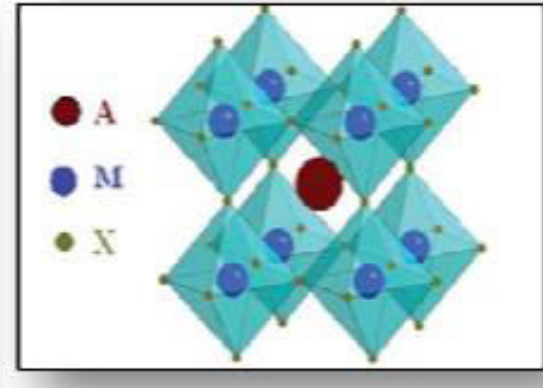


Figure I.14 : structure cristalline de pérovskite [33].

Les travaux expérimentaux faits sur les couches $CH_3NH_3PbI_3$ ont confirmé que leurs structures sont tétraogonales [34].

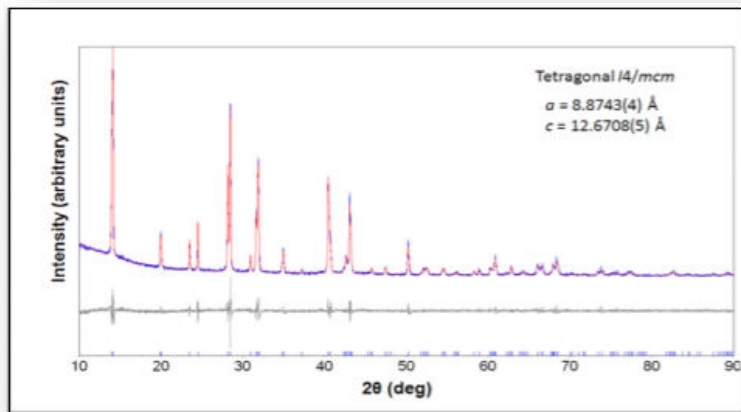


Figure I.15 : Spectre DRX [34].

I.5.2.3. Les propriétés optiques :

- **Le coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption est un paramètre très important dans la conversion photovoltaïque. Chog Barugkin [35] et ses collaborateurs se sont intéressés par l'estimation de ce paramètre dans la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, par la mesure de la photoluminescence. Cette technique a l'avantage de déterminer uniquement le coefficient d'absorption bande à bande. La mesure a été faite avec la structure suivante (figure I.16).

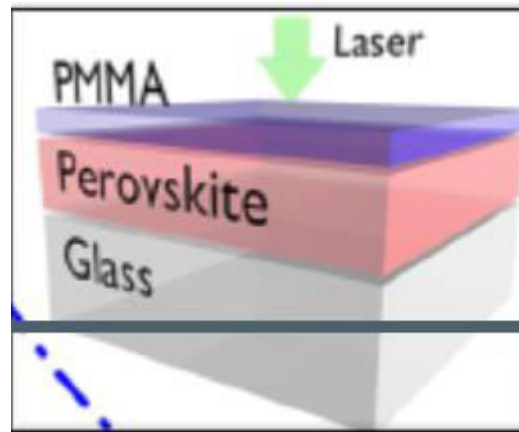


Figure I.16: Structure de la cellule utilisée pour mesurer la photoluminescence (PL) [35].

Pour les courtes longueurs d'onde, le coefficient d'absorption du film pérovskite est plus élevé que celui du silicium cristallin.

La forte diminution de ce paramètre pour les longues longueurs d'onde (10-14 μm pour une longueur d'onde de 1400nm) nous renseigne sur l'ordre structural élevé et la faible densité des états profonds dans la couche pérovskite. Par conséquent, la cellule conçue à base de ce matériau est capable d'assurer une tension en circuit.

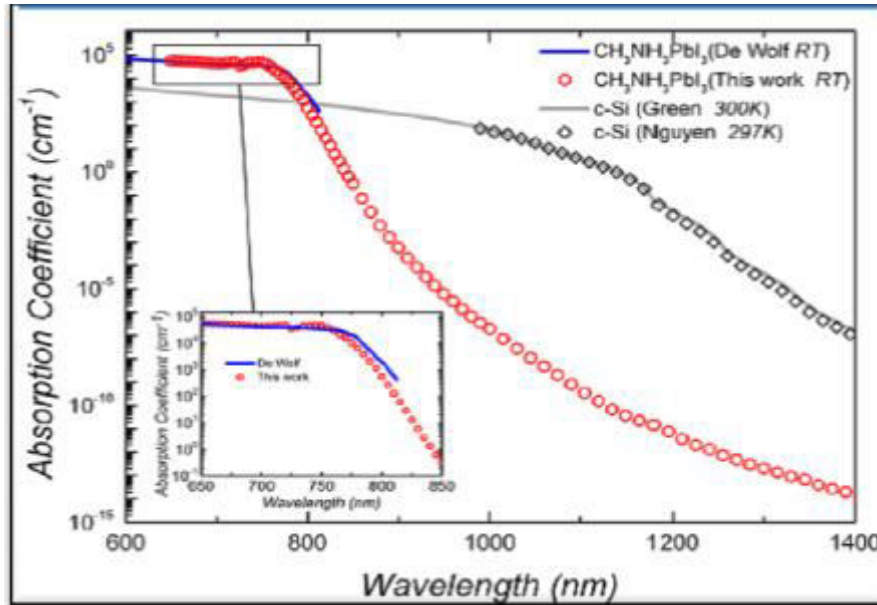


Figure 1.17 : Coefficient d'absorption du film pérovskite(en rouge) comparé à celui du silicium cristallin [36].

- **Le gap optique :**

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques ont principalement des propriétés optiques intéressantes à cause de leur largeur de bande interdite directe qui peut être réglée en changeant le groupe alkyle, l'atome du métal ou de l'halogénure [37-38]. Selon la littérature, elle varie dans la gamme 1.5–1.61 eV .La valeur de gap de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé sur méso poreux de TiO_2 est égale à 1.5eV, et la position de la bande d'énergie de valence E_v est estimé à -5.43 eV au-dessous du niveau de vide [39-40] Connaissant la largeur de la bande interdite, la position de la bande de conduction peut être estimé à $E_c = -3.93$ eV [41].

1.5.2.4. Les propriétés électriques :

- **Type de porteurs :**

Qi Wang et al [42] ont rapporté que les matériaux $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ peuvent être auto dopés P ou N en jouant simplement sur le rapport molaire des précurseurs $[\text{PbI}_2]/[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}]$. Ce matériau est de type P pour un rapport molaire inférieur à 0.5. Dans le cas contraire, il est de type N.

- **Mobilité :**

Stoumpos et al [41] ont mesuré la mobilité de ce matériau par effet Hall. Ils ont trouvé $66\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, une valeur très faible par rapport à celle du semi-conducteur classique Si ($1400\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

- **Longueur de diffusion :**

Afin de bien comprendre la conversion photovoltaïque dans les pérovskites, Samuel D. Stranks et al [43] se sont intéressés par l'estimation de la longueur de diffusion des porteurs de charges dans les films pérovskites par photoluminescence. La structure adoptée pour ceci est représentée sur la figure (I.18).

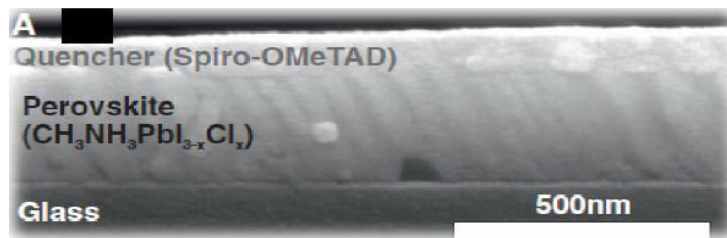


Figure I.18 : Image MEB de la structure de la cellule à base de pérovskite [43].

Les mesures de la photoluminescence ont été faites pour deux pérovskites différentes, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ et avec différents conducteurs de trous : PMMA, Spiro-OMeTAD et PCBM. En utilisant ces mesures avec l'équation de diffusion des porteurs, ces chercheurs ont pu accéder aux résultats illustrés dans le tableau I.1. Les résultats ont révélé que la longueur de diffusion des électrons et des trous est environ 100nm pour la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En revanche, elle dépasse 1000nm pour la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Ces résultats sont en accord avec les investigations faites par Liu et al [44] et Eperon et ses collaborateurs [45].

Une longueur de diffusion de porteurs de charges aussi importante permet d'augmenter l'épaisseur de la couche active, ce qui améliore l'absorption sans affecter la récolte des charges par recombinaison. Il est à noter que la longueur de diffusion des charges dans les semi-conducteurs classiques ne dépasse guère 10 ns.

Pérovskite	Particules	$D(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	LD(nm)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	Electrons	0.042 ± 0.016	1069 ± 204
	Trous	0.054 ± 0.016	1213 ± 243
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Electrons	0.017 ± 0.011	129 ± 41
	Trous	0.011 ± 0.007	105 ± 32

Tableau I.1 : Les valeurs des constantes de diffusion (D) et des longueurs de diffusion (LD) des porteurs de charge [45].

L'énergie de gap, la forte absorption dans le visible (supérieure à celle du silicium cristallin) et les longues longueurs de diffusion des porteurs de charges font de ces matériaux de bons candidats pour la conversion photovoltaïque.

I.5.3. Dégradations des couches pérovskites hybrides :

Malheureusement, les couches pérovskites hybrides organiques-inorganiques se dégradent rapidement et prennent une couleur jaunâtre si elles sont exposées à l'humidité ou à l'air. Plusieurs auteurs se sont penchés sur ce sujet[46.47]. Nagalingam Rajamanickam et al[48] ont expliqué cette dégradation par une décomposition du matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en CH_3NH_2 , PbI_2 et HI. Ils ont proposé des réactions chimiques qui traduisent cette décomposition.

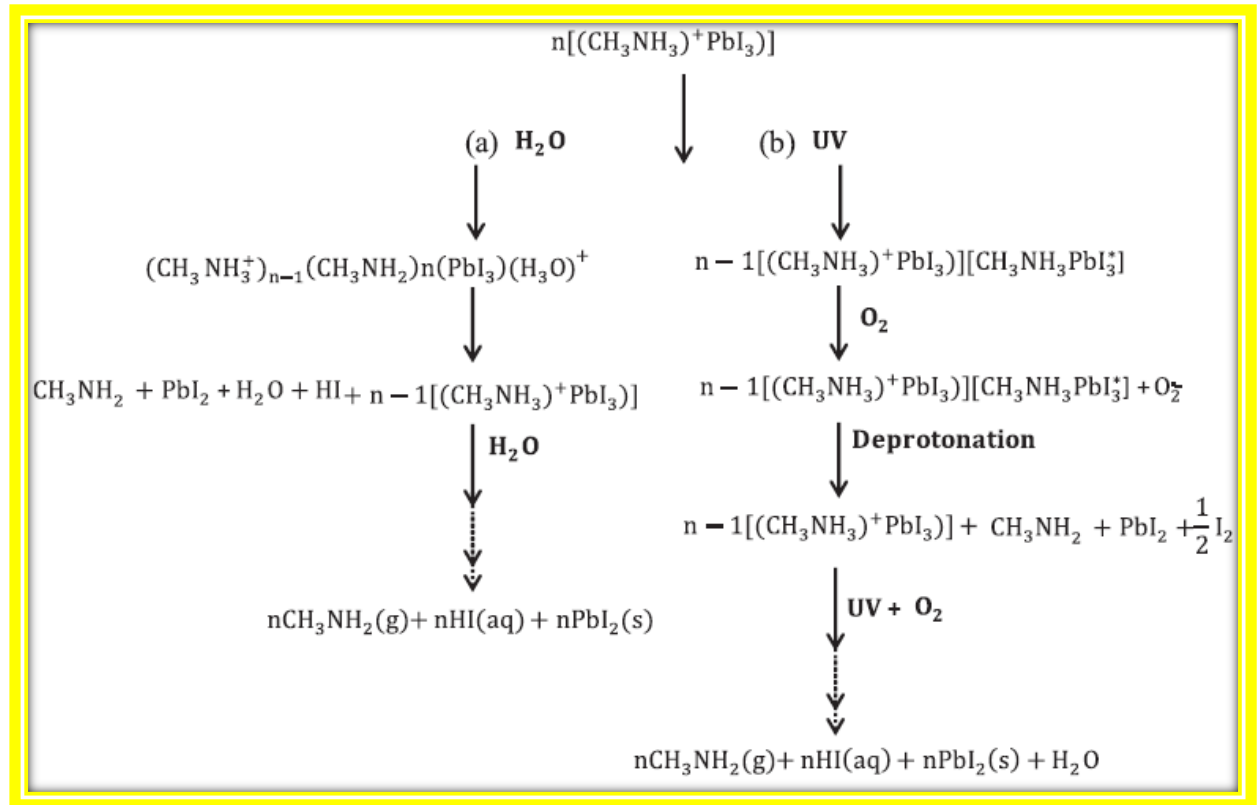


Figure I.18 : Réactions chimiques expliquant la décomposition [48].

I.5.4. L'application des couches pérovskites hybrides dans les cellules solaires :

Ces cellules à base des pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont apparues en 2009 avec un rendement de 3,8 %. En 2017, le rendement est passé à 22,7 % [2] ce qui en fait une alternative prometteuse. Leur coût de production est faible. L'inconvénient de ces cellules réside dans leur instabilité et faible résistance aux agents extérieurs (eau, températures...). Néanmoins bon nombre de recherches prometteuses sont en cours et devraient finir de rendre ce type de cellules rapidement intéressantes.

I.5.4.1. La structure de la cellule :

Dans une cellule solaire, la couche hybride se dépose généralement sur une couche sous-jacente de TiO_2 (conductrice des électrons) puis elle est couverte d'une couche organique (conductrice de trous)

Le prototype de la première cellule à base de pérovskite est représenté sur (la figure I.19). Cette cellule a présenté uniquement un rendement de 3,8% [1].

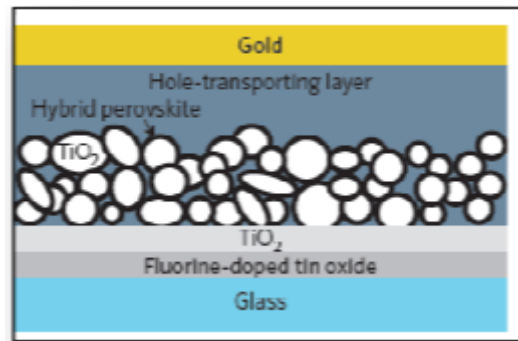


Figure I.19: prototype d'une cellule solaire à base du pérovskite organique-inorganique.[1]

Les cellules photovoltaïques à base des pérovskites hybrides organique inorganique ont rapidement fait tomber tous les records de rendement : 10 % en 2012, 15 % en 2013, 20 % en 2014 et 21% en 2015 [49].

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

II. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental suivi pour la réalisation des couches minces $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés de ces couches ; structurales, optiques et électriques.

II.1. Protocole d'élaboration des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Nous avons élaboré les couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ selon les étapes principales suivantes :

II.1.1. Préparation de la poudre Méthyle ammonium iode ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) :

D'abord, nous avons mélangé dans un bécher un volume de 27.8 ml de Methylamine (40% pds de méthanol) et 30 ml d'iodhydrique (HI : 57% pds eau). Ensuite, dans un bain glacé, nous avons agité le mélange pendant 2 heures pour avoir une solution homogène.

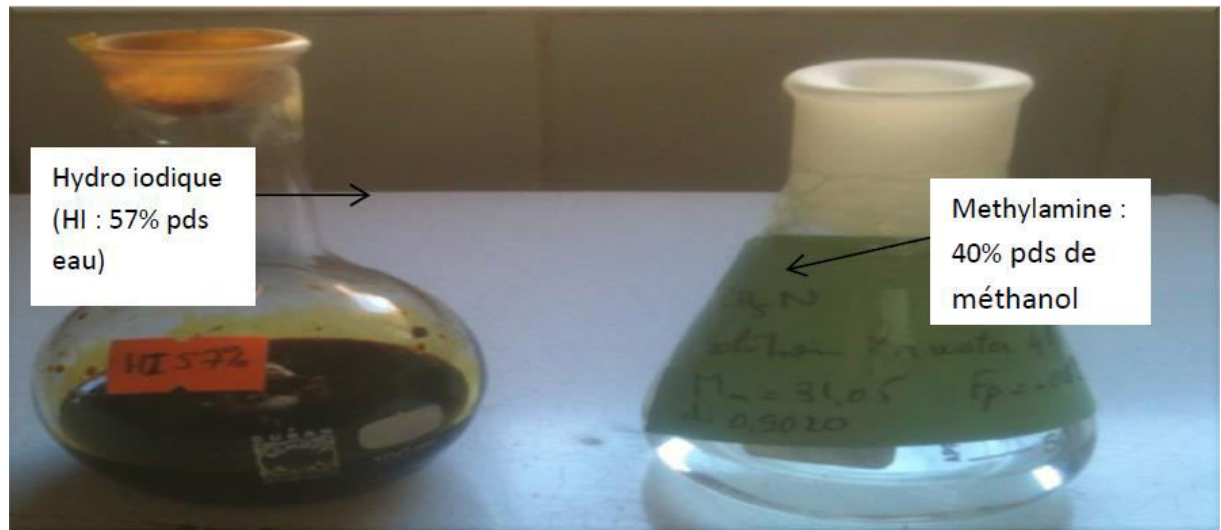


Figure II.1 : les solutions initiales.

À la fin de cette étape, nous avons obtenu une solution ayant presque la même couleur d'acide iodhydrique. Par la suite, nous avons évaporé la solution dans un évaporateur appelé **évaporateur rotatif** à 50°C , pendant une heure.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

II.1.1.1. L'évaporateur rotatif :

Il s'agit d'un appareil permettant de réaliser une distillation simple sous pression réduite. L'objectif est d'éliminer le solvant et de récupérer les autres constituants. Pour cela on réalise un vide partiel dans l'enceinte de l'appareil. La conséquence est que les températures d'ébullition des constituants et du solvant sont abaissées considérablement. Il se produit donc une distillation rapide du solvant (beaucoup plus volatil que les produits de réaction) et donc petit à petit on élimine le solvant et on récupère des précipités (poudre de couleur orange) sur la paroi du ballon de l'évaporateur rotatif.[51]



Figure II.2 : L'évaporateur rotatif utilisé dans ce travail.

Pour éliminer l'iode non lié, nous avons rincée la poudre récupérée plusieurs fois avec le diethyl éther. Cette poudre est un sel qui doit être conservé à l'abri de l'humidité.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation



Figure II.3: la poudre CH_3NH_3I .

II.1.2. La préparation de la solution pérovskite :

Pour la préparation de la solution pérovskite, nous avons mélangé dans un volume de 10ml de Diméthyle formamide (DMF), la même quantité molaire (0.0123mol) de la poudre CH_3NH_3I obtenue précédemment et de PbI_2 .

La solution obtenue a une couleur jaune (figure II.4), nous l'avons conservée dans un flacon sombre et nous l'avons fait agiter pendant 24h à 60°C.



Figure II.4: la solution pérovskite.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

II.1.3. Réalisation des couches CH₃NH₃PbI₃ :

Nous avons déposé des couches minces de CH₃NH₃PbI₃ sur des substrats en verre de 1cm² de surface.

II.1.3.1. Nettoyage des substrats :

La qualité du dépôt des films dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Le nettoyage est donc une étape importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant de procéder au dépôt des couches minces, les substrats sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène.
- Rinçage à l'acétone.
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Nettoyage avec le méthanol.

Toutes ces opérations se font dans un bac à ultrason pendant une durée de quelques minutes pour chaque étape. Cette séquence précède directement le dépôt de la couche.

II.1.3.2 Dépôt des couches minces par spin-coating:

Nous avons déposé les couches par la technique spin-coating (voir chapitre I) avec deux différentes vitesses de centrifugation afin d'étudier l'impact de la vitesse de centrifugation sur les propriétés des couches réalisées.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation



Figure II.5 : appareil de spin coating utilisé.

Les paramètres utilisés pour le dépôt de nos couches minces sont fixés comme suit :

- La vitesse de rotation : 1000t/min et 1500t/min.
- L'accélération : 500tours/min²
- Temps de dépôt :40 s.
- Température de séchage (Pré-recuit) : 70°C
- Temps de séchage:10 min.

II.2. Techniques d'analyse :

II.2.1.Caractérisations structurales :

II.2.1.1.Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X est une technique très utilisés pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés du fait que leurs atomes sont arrangés selon des

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (**hkl**) favorablement orientée sous un angle Θ par rapport au faisceau incident, (Figure II.6) [52].

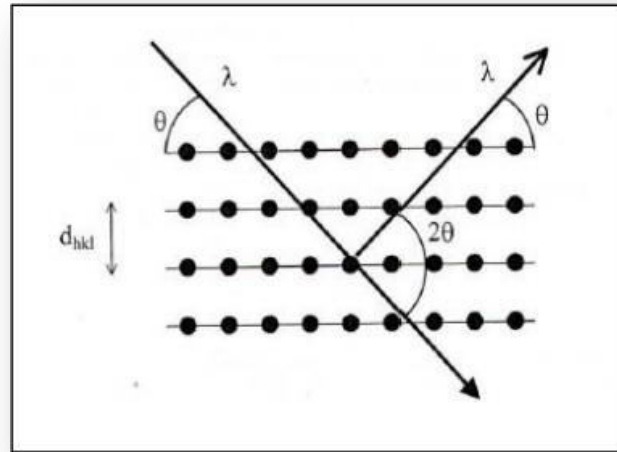


Figure II.6: Famille de plans cristallins en condition de Diffraction de Bragg.

Tous les diagrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre DRX de marque Philips X'Pert .

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.5418\text{\AA}$, bombardée par des électrons accélérés sous une tension de (45 KV). Le balayage a été fait pas à pas, entre (10° et 60°). Le diffractomètre est équipé de fentes de Sollers à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

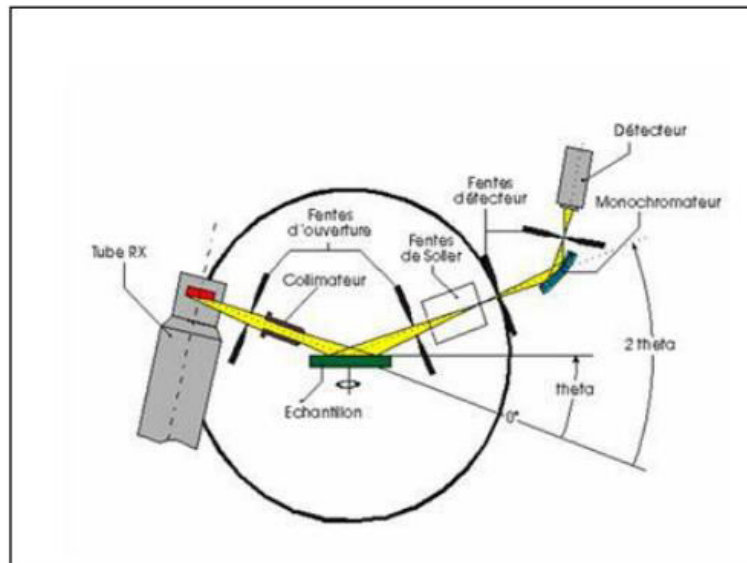


Figure II.7 : Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques d (hkl) à l'angle d'incidence.

$$2d(hkl) \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où $d(hkl)$: distance inter réticulaire du réseau cristallin,

λ : la longueur d'onde du faisceau incident,

n est l'ordre de diffraction et

Θ : l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

❖ **Détermination des distances inter- réticulaires d_{hkl} :**

Les distances inter- réticulaires d_{hkl} sont calculées par la loi (II.1)

❖ **Détermination des paramètres de maille**

Dans notre cas, le réseau de bravais est tétragonal , la distance inter-réticulaire est liée aux paramètres de maille par la relation suivante :

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

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

nous avons utilisé cette relation pour calculer les paramètres de maille.

❖ Détermination des contraintes et la taille des cristallites:

A partir de la relation de Hall-Williamson [53], nous avons déterminé la contrainte (ϵ) et la taille des grains (D), par le tracé de la courbe $f(4\sin\theta) = \beta\cos\theta$, le signe (-) ou (+) de la contrainte désigne le type de la contrainte (compression ou dilatation).

$$\beta\cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta \quad (\text{II. 3})$$

λ : la longueur d'onde de la raie Cu K α (Å).

β : FWHM : la largeur à mi-hauteur (rd).

θ : l'angle de diffraction (°).

D : la taille des cristallites en (Å).

II.2.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage présente l'avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface observée. L'étude d'une image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules et permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque Horiba scientifique JSM-7100 (figure II.8), [54]

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation



Figure II.8 : Microscope électronique à balayage (MEB)

II .2.1.3. Microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope AFM (atomic force microscope) est un dérivé du microscope ASTM, Il permet la détection des forces d'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface des matériaux. Ces interactions qui dépendent beaucoup de la distance pointe-échantillon sont de type de Van der Waals. Ces forces sont faibles et trouvent leur origine dans les interactions instantanées entre les dipôles électriques des atomes ou des molécules. Si ces derniers ne sont pas polaires, les fluctuations de la densité électronique donnent naissance à des dipôles instantanés .et les forces de Van der Waals apparaissent.

Comme dans le cas, la pointe de L'AFM est supposée être terminée par quelques atomes ce qui permet d'étudier l'interaction interatomique.

Deux modes d'interaction sont possibles :

- **Mode attractif :**

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

- **Mode répulsif :**

Lorsque la distance r est inférieure ou égale à la distance d'équilibre r_0 . [55]

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

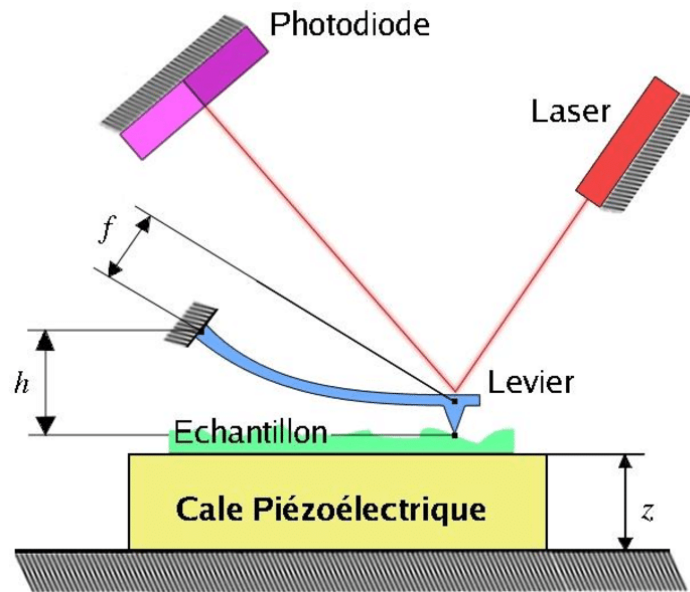


Figure II.9 :Schéma d'un appareil de microscope à la force atomique.[56]

II .2.1.4.Mesure de l'épaisseur par profilométrie :

Pour mesurer L'épaisseur des couches en utilisant un profilomètre. Le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant:

Un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent directement par une variation dans la position vertical de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel.

Un convertisseur analytique numérique, permettant de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon (la marche entre la zone du substrat recouverte (dépôt) et l'autre zone non couverte-figure II.10).[57]

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

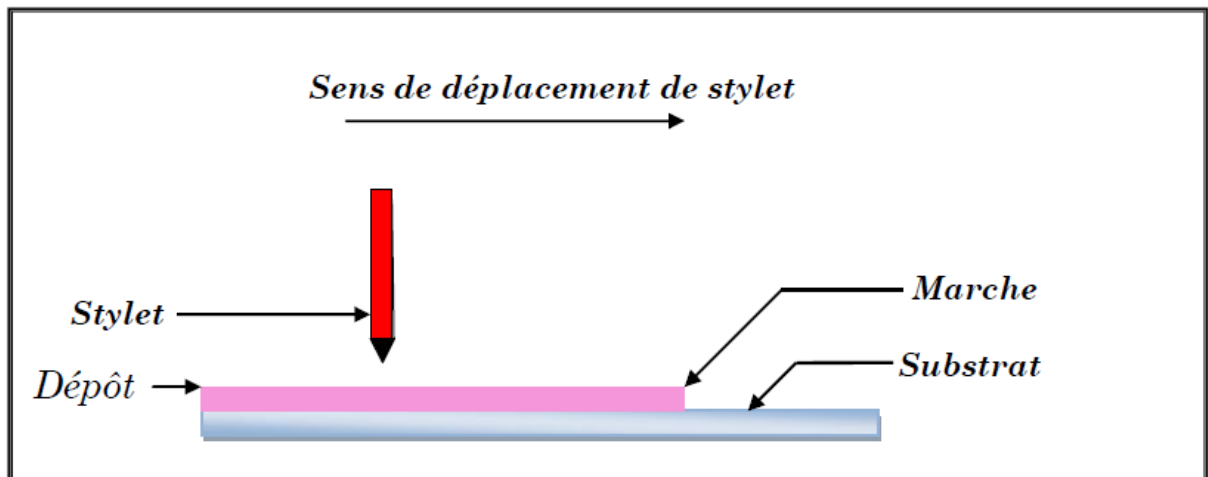


Figure II.10: Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.[57]

II.2.2.les caractérisation optique:

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple, elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites et déterminer le gap optique du matériau [58].

II.2.2.1.Spectroscopie UV-Visible :

Le spectrophotomètre UV-visible automatisé, utilisé dans notre travail est à double faisceau de type Shimadzu 3100S), dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure II.14), la gamme de mesure s'étendent de 190 à 3200nm, il est piloté par un ordinateur. Dans notre cas, les mesures ont été effectuées dans le domaine de l'UV- visible et proche de l'infrarouge (200, 800nm). L'acquisition des données sa été faite au moyen d'un logiciel de traitement approprié qui pilote le spectrophotomètre UV.

Les spectres obtenus seront traités afin d'extraire les paramètres optiques à savoir le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption et la largeur de queue de bande.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

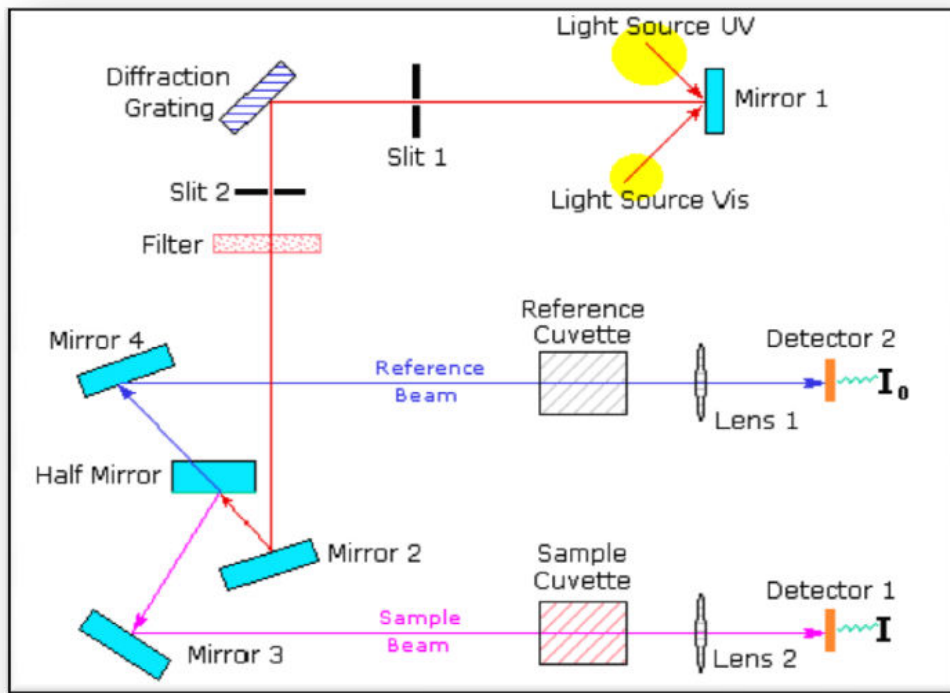


Figure II.11 :Photo-spectromètre UV-Visible[58]

- **Détermination des coefficients d'absorption**

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance. La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis et l'épaisseur de la couche "d" avec le coefficient d'absorption [59]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.4})$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{II.5})$$

T : transmittance mesurée (%).

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1}).

d : épaisseur de la couche (cm).

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

- **Détermination du gap optique et désordre :**

Pour déterminer le gap optique, nous avons utilisé la relation de Tauc, exprimée pour les matériaux à gap direct ; l'équation (II.6).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

A : constante.

$E_g(\text{eV})$: gap optique.

$h\nu (\text{eV})$: l'énergie d'un photon.

Ainsi, nous avons tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($E=h\nu$) et par extrapolation de la partie linéaire du tracé, nous avons obtenu l'énergie de gap E_g .

Pour calculer le désordre; nous avons tracé la courbe $\ln\alpha = f(h\nu)$ étant donné que

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.7})$$

Le désordre E_{00} sera l'inverse de la pente de la courbe.

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.8})$$

II.2.3.Caractérisation électrique :

Pour calculer les résistances électriques de nos films, nous avons utilisé la méthode de deux pointes. Cette méthode est basée sur la loi d'Ohm.

II.2.3.1 La caractérisation par deux pointes :

Pour cette caractérisation, nous avons adopté la structure coplanaire. Sur l'échantillon (substrat/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en Or séparés par une distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre (Figures II.12). Ces dépôts d'Or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur D.C (Edward sputter coter S **150B**). Une tension (V) est appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre KEITHLEY 617.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

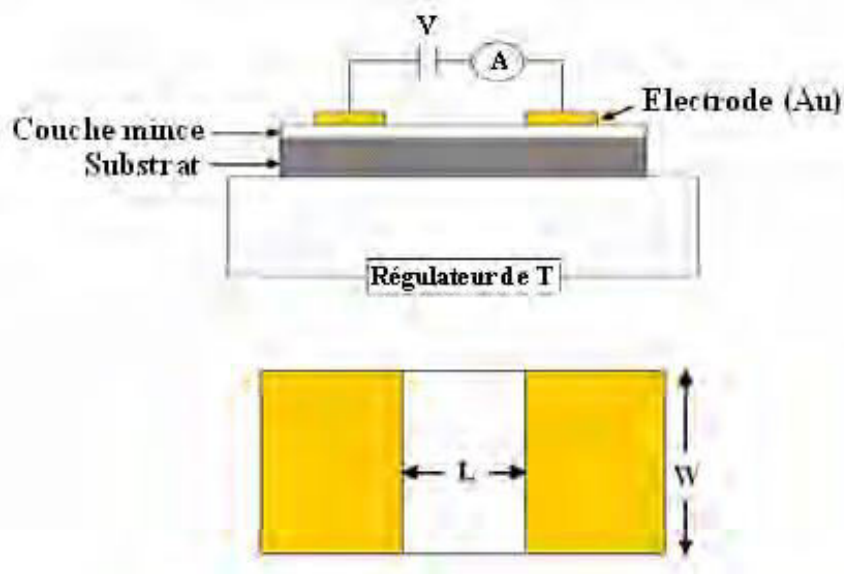


Figure II.12 : Principe de mesure électrique par la technique de deux pointes [60].

En faisant varier la tension de polarisation de [0 – 10 V], nous obtenons la caractéristique $I=f(V)$. Le calcul de la pente de cette caractéristique conduit à la valeur de la résistance, selon la loi d'ohm ($I=V/R$). Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche S), la résistance du film est donnée par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot d} = \left(\frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{W \cdot d} \right) \quad (\text{II. 9})$$

➤ Ainsi, la conductivité électrique est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{W \cdot d} \quad (\text{II.10})$$

ρ : la résistivité électrique du film

σ : la conductivité électrique du film

R : la résistance électrique du film

W : la largeur de l'électrode

d : l'épaisseur du film

L : la distance entre les deux électrodes

S : la section de la couche conductrice.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

➤ Calcul de l'énergie d'activation

Pour calculer, l'énergie d'activation, nous avons effectué les mesures (courant-tension) dans l'obscurité pour différentes températures T allant de l'ambiante jusqu'à 100°C pour les deux films .

Sachant que l'augmentation de la température du semi-conducteur entraîne une augmentation progressive de la densité des porteurs libres, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k.T}\right) \quad (\text{II. 11})$$

Donc :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k.T} \quad (\text{II. 12})$$

D'où

E_a : énergie d'activation,

k : constante de Boltzmann,

σ₀ : constante,

T : température de chauffage.

Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température **Ln σ = f (1/T)**, donne une courbe quasi linéaire, et l'exploitation de sa pente permet d'obtenir l'énergie d'activation.

CHAPITRE II : Procédés expérimentaux et techniques d'investigation

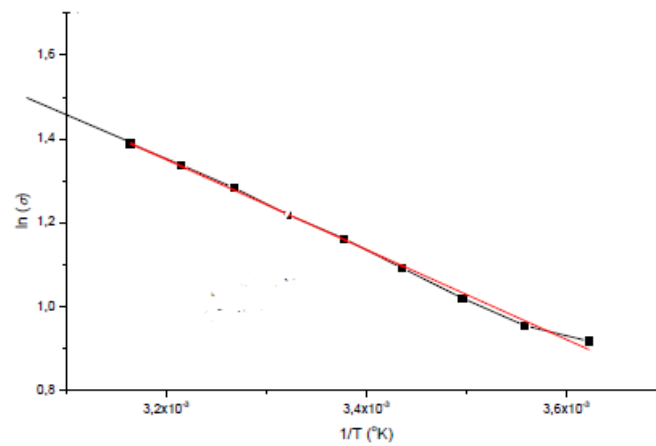


Figure II.13: Tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour la détermination de l'énergie d'activation de pérovskite.

III.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats des différentes investigations faites sur les deux couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborées par spin-coating à différentes vitesses de centrifugation ; 1000 et 1500 tr/min.

III.1. Analyse structurale en exploitant les spectres DRX :

Nous avons rapporté, sur les figures III.1(a et b) les spectres de diffraction des rayons X des couches réalisées par spin-coating avec deux différentes vitesses, 1000 et 1500 tr/min respectivement. Les pics détectés sont indiqués par les indices de Miller.

Les quatre pics de diffraction, les plus intenses sont positionnées respectivement aux angles de diffraction 2θ ; 14.11° , 28.38° , 31.20° et 40.54° pour la couche réalisée à 1000 tr/min. En revanche, ils sont détectés aux 14.26° , 28.52° , 31.94° , 40.67° respectivement pour l'autre couche. Nous avons remarqué que l'orientation privilégiée est selon le plan 110 pour les deux couches. Selon la littérature [61- 64], tous ces pics sont caractéristiques de la phase pérovskite tétragonale du matériau $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

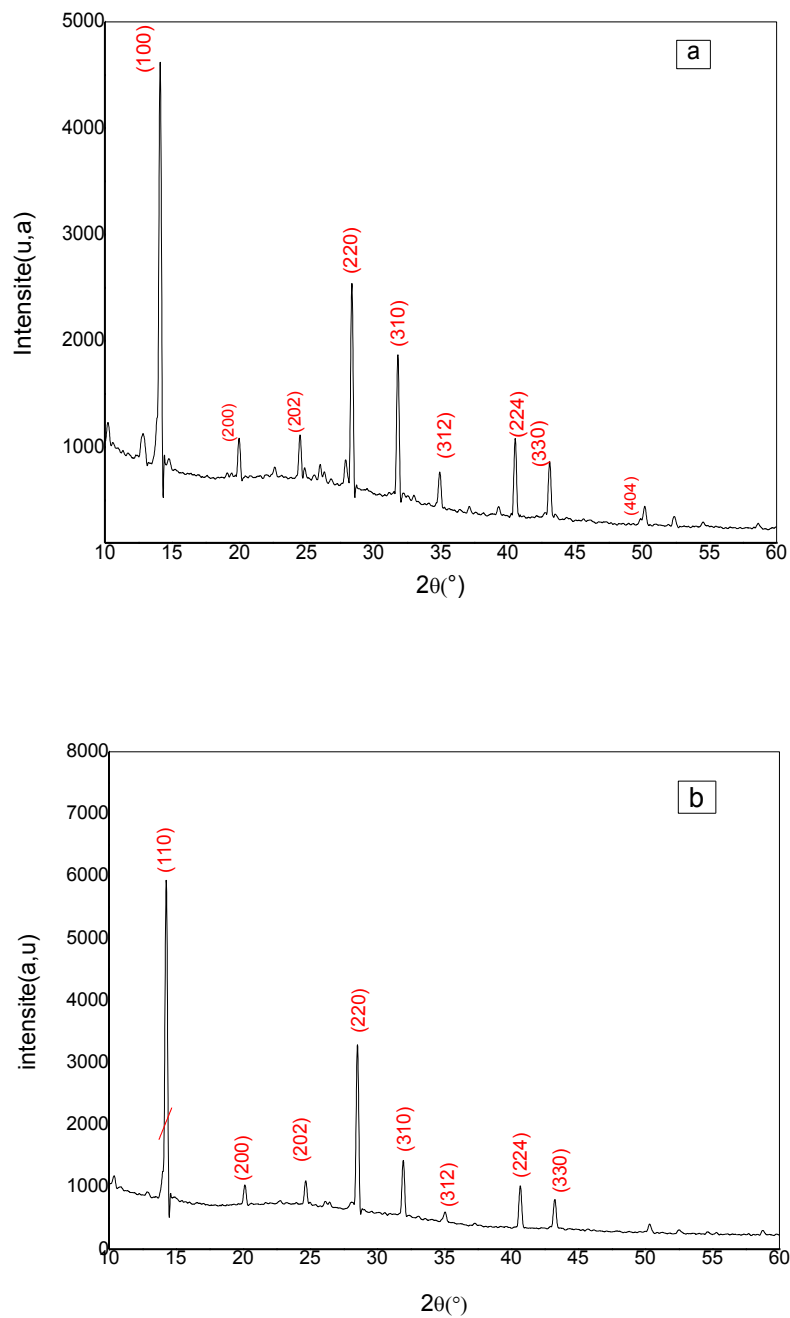


Figure III.1 : Spectres de DRX des couches minces $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparées à différentes vitesses de rotations- a) 1000 tr/min et b) 1500 tr/min.

Nous avons également exploité ces spectres pour calculer les contraintes, la taille des cristallites et les paramètres de mailles pour les deux couches.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

❖ Détermination des contraintes et de la taille des cristallites :

Les tailles de cristallites et les contraintes sont calculées en utilisant la méthode de Williamson-Hall (voir figure III.2) .

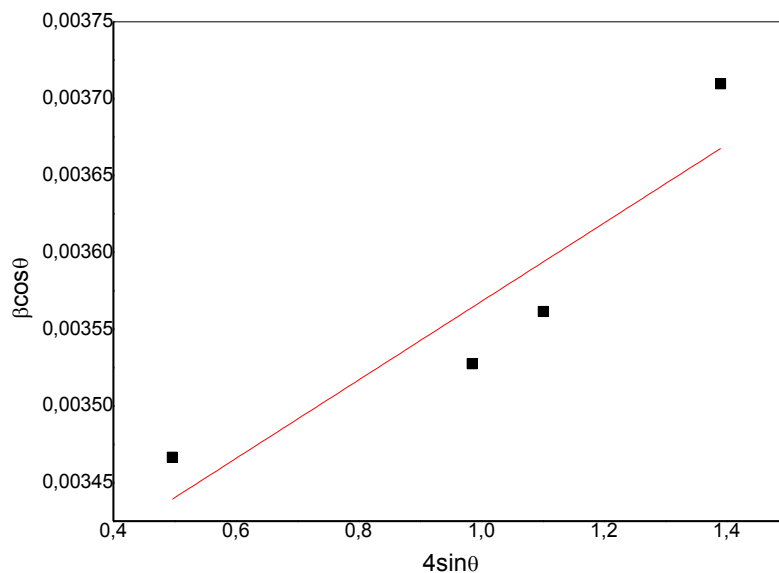


Figure III.2 : Méthode de Williamson-Hall pour calculer la taille des cristallites et les contraintes.

❖ Calcul des paramètres des mailles :

Nous avons également calculé les paramètres de maille a et c pour les deux couches. Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau III.1.

Vitesse de rotation tr/min	a	C	ϵ	D(nm)
1000	8.88	12.61	$6.43775^* \cdot 10^{-5}$	40.764
1500	8.83	12.73	$2.5532^* \cdot 10^{-4}$	41.873

Tableau III.1: Paramètres structurales calculés à partir des spectres DRX.

Les paramètres de maille calculés sont très proches pour les deux couches et ils sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs[65.66]. Nous remarquons également que la largeur à mi-hauteur β des pics est très étroite révélant la bonne cristallinité des couches réalisées. La taille des cristallites est presque la même pour les deux couches ; autour de 40 nm. Nous pouvons dire que l'effet de la vitesse de rotation sur les propriétés structurales est très faible.

III.2. Analyse des surfaces par microscope à force atomique :

Les images des films obtenues par microscope à force atomique (AFM) sont illustrées sur la figure III.3 a et b. Nous remarquons que les surfaces des deux couches sont rugueuses et irrégulières, ceci est dû à la méthode même d'élaboration. En effet, la distribution de la solution sur le substrat est incontrôlable durant le dépôt par spin-coating.

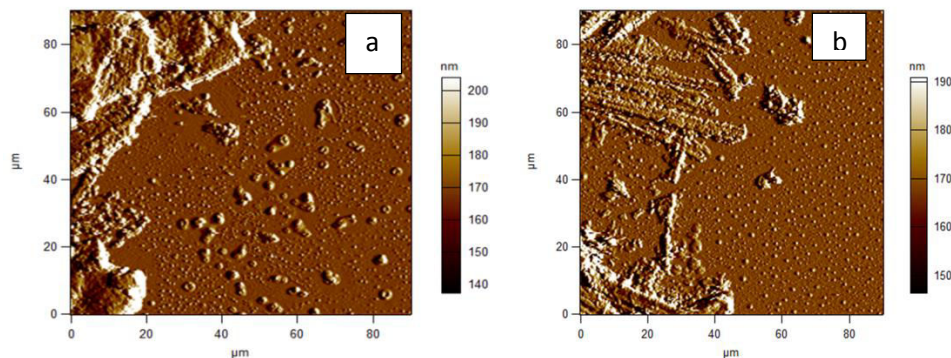


Figure III.3 : Images obtenues par l'AFM ; a)1000rpm, b)1500rpm.

III.3. Investigation par Microscope électronique à Balayage (MEB) :

Sur la figure III.4, nous présentons une image photographique d'une couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée dans ce travail. A l'œil nu, le film élaboré paraît sombre (absorbant) et continu. Cependant, l'investigation par microscope électronique à balayage a montré que les couches sont poreuses avec une morphologie particulière.

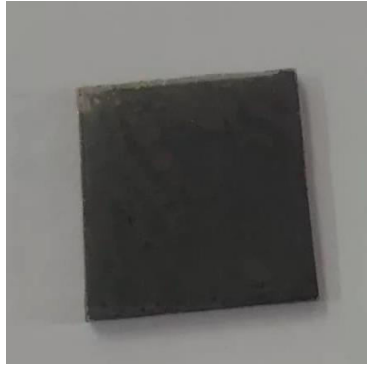


Figure III.4: Photographie d'une couche CH₃NH₃PbI₃ élaborée durant ce travail.

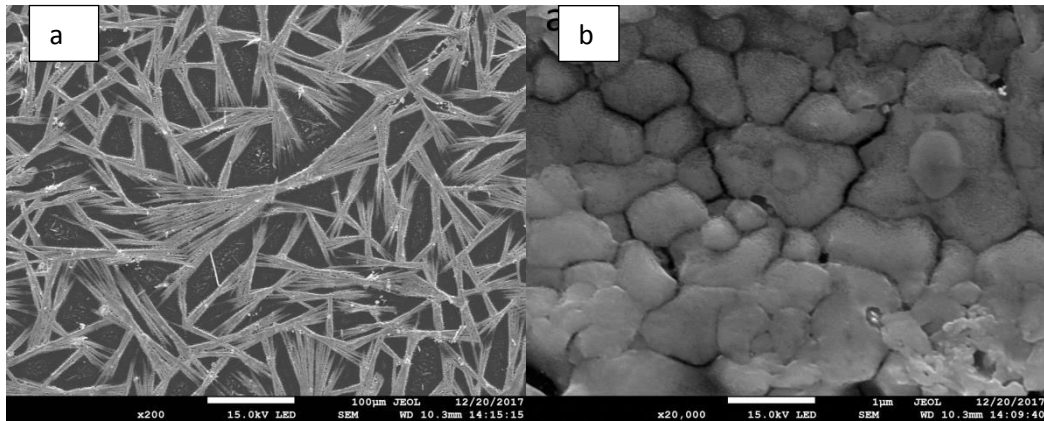


Figure III.5: Images MEB obtenues pour la deuxième couche -a) morphologie, b) image des grains.

Cette observation est partagée par d'autres auteurs [67,68]. En effet la croissance des films pérovskites CH₃NH₃PbI₃ sur des substrats compacts ne se fait pas de façon continue à l'échelle microscopique. Ceci explique les images AFM illustrées ci-dessus. En outre, nous remarquons que la taille moyenne des grains est presque 800 nm.

III.4. Mesure de l'épaisseur par profil-mètre :

Vu que les surfaces des deux couches ne sont pas homogènes, nous avons fait quatre mesures de l'épaisseur à des positions différentes par profil-mètre puis nous avons pris la moyenne. Les épaisseurs moyennes sont 1130 et 809nm pour les deux couches réalisées à 1000 et 1500 tr/min respectivement. Ceci est tout à fait logique car l'augmentation de la vitesse de rotation a pour effet d'augmenter l'éjection de la solution d'où la diminution de l'épaisseur de la couche.

III.5. Analyse optique :

Les spectres de la transmittance des deux couches sont illustrés sur la figure III.6. La transmittance est plus élevée pour la couche déposée à 1500 tr/min ceci est dû à la diminution de l'épaisseur approuvée précédemment.

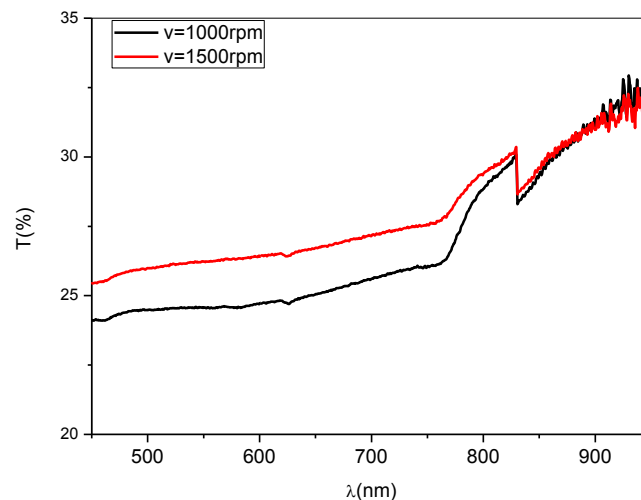


Figure III.6 : Spectres de la transmittance des deux couches réalisées.

❖ Calcul du coefficient d'absorption :

La transmittance est utilisé dans la relation de Beer-Lambert pour calculer le coefficient d'absorption (voir figure III.7).

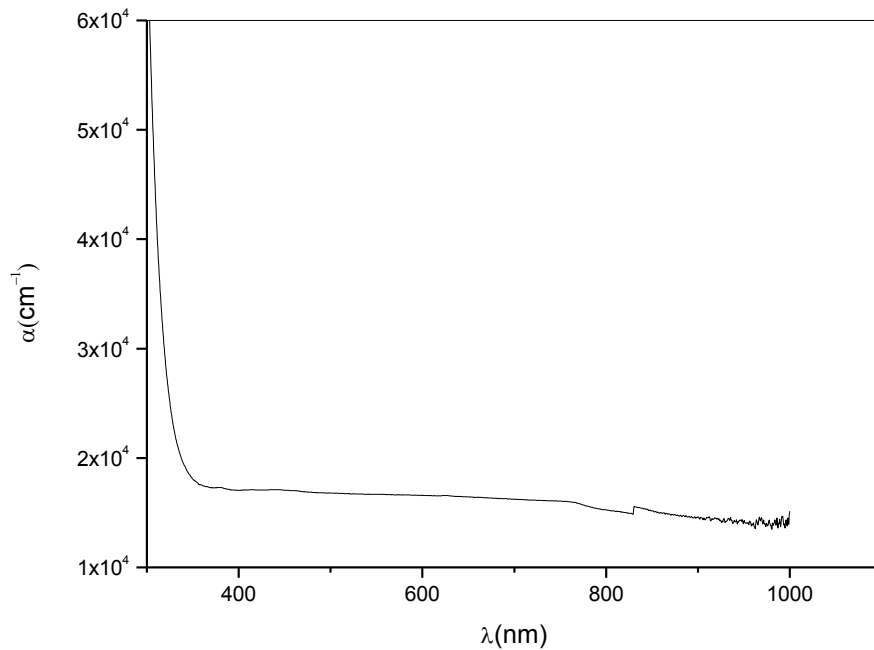


Figure III.7 : Spectre d'absorption de la couche déposée à 1500tr/min.

Nous remarquons que le coefficient d'absorption est très élevé ($>1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour cette couche.

❖ Calcul du gap optique et du désordre:

La méthode suivie pour déterminer le gap optique, basée sur la relation de Tauc, est illustrée sur la figure III.8. Les valeurs du gap trouvées sont 1.5 et 1.52 eV. Elles sont en parfait accord avec celles obtenues par d'autres chercheurs [69-71].

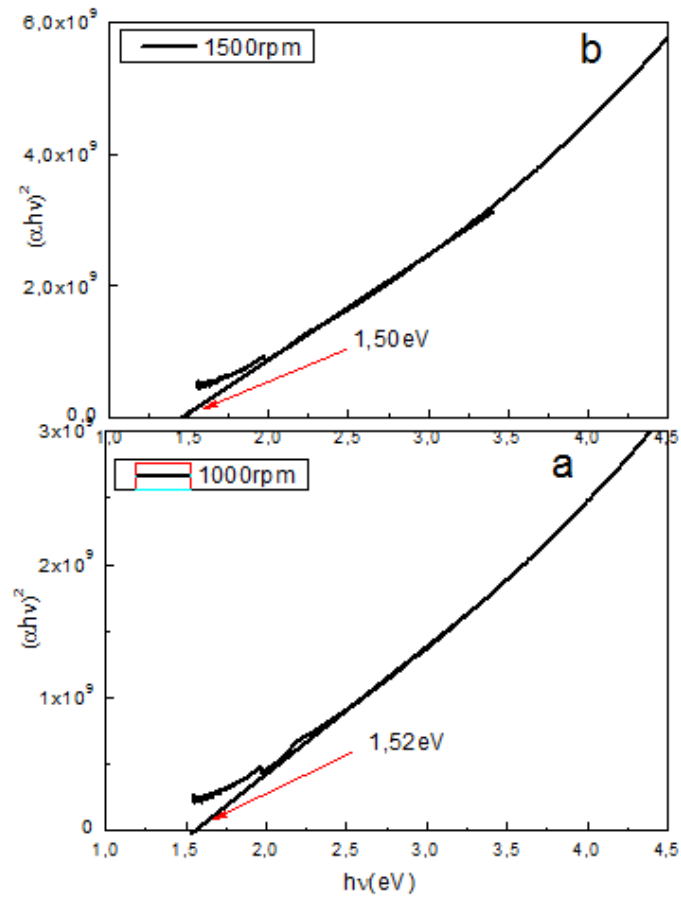


Figure III.8 : le gap optique a)1000rpm,b)1500rpm.

Nous avons également calculé le désordre E_{00} (voir tableau II.2), nous constatons que l'augmentation du désordre a pour effet de diminuer le gap optique.

vitesse de rotation(rpm)	1000	1500
E_g (eV)	1.52	1.50
E_{00} (eV)	0.017	0.021

Tableau III.2 : Gap optique et le désordre pour les deux couches.

III.6. Caractérisation électrique :

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension $I(V)$ pour différentes températures (25, 50, 75 et 100 °C). voir figure III.9 a et b.

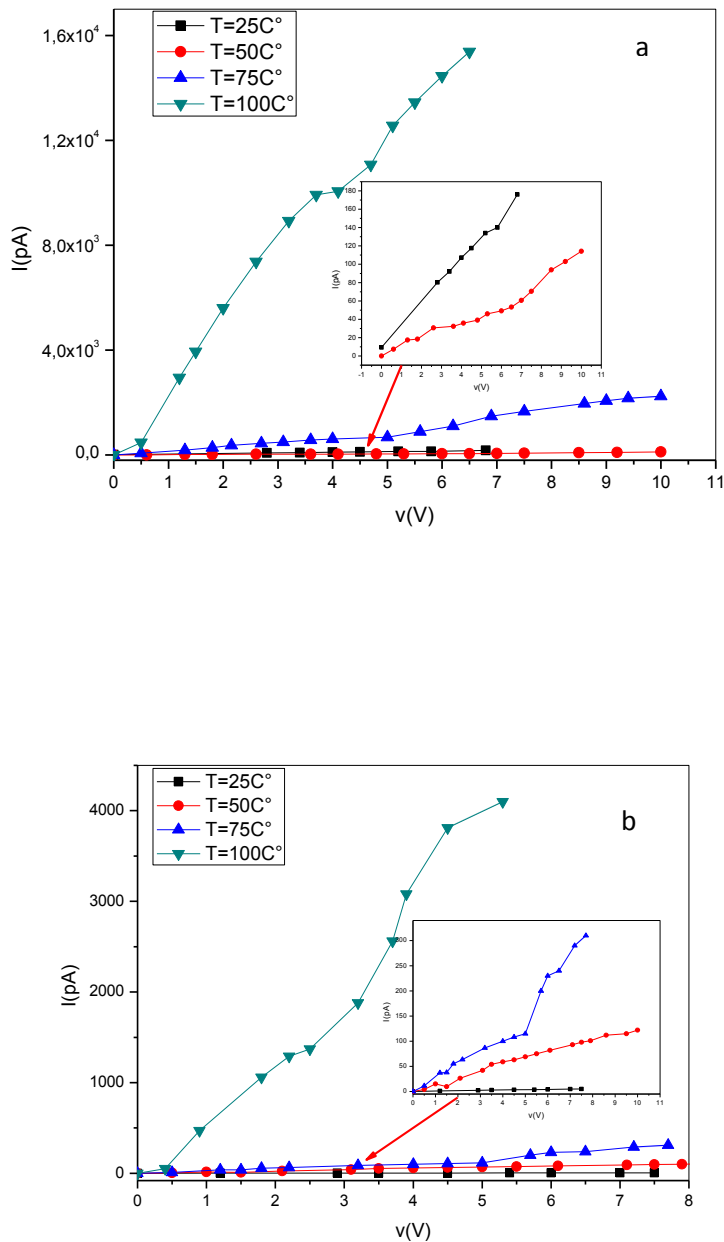


Figure III.9: Caractéristiques $I(V)$ à différentes températures pour les couches élaborées avec une vitesse de : a) 1000 rpm et b) 1500 rpm.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

D'abord, Nous constatons que les courants mesurés sont très faibles, donc les couches préparées sont résistives. Ceci est dû probablement à la porosité des couches vu précédemment Nous remarquons aussi que la résistance des couches diminue avec l'augmentation de la température, comportement caractéristique des semi-conducteurs.

Les calculs de la résistance, la conductivité et l'énergie d'activation des deux couches sont présentés dans les tableaux III.3 et III.4.

L'énergie d'activation a été déduite de la pente du tracé linéaire en rouge voir figure III.10.

La conductivité est plus faible pour la couche déposée à 1500tr/min, ceci peut être expliqué par l'augmentation de la porosité induite par l'augmentation de la vitesse de centrifugation.

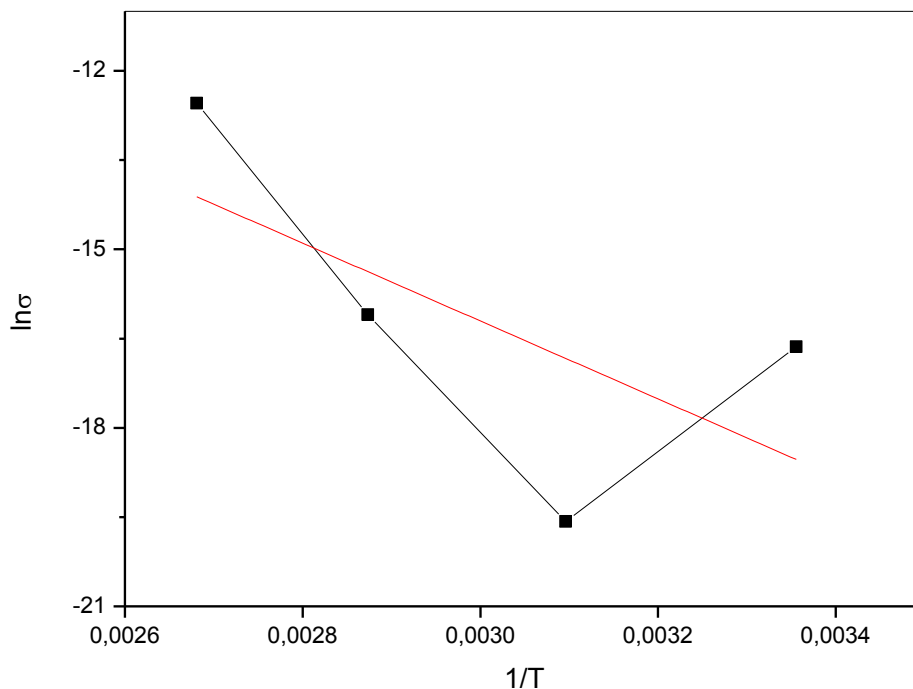


Figure III.10 : Méthode de calcul de l'énergie d'activation.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Température (°C)	25	50	75	100
$R(\Omega)$	$42.30 \cdot 10^9$	$95.87 \cdot 10^9$	$4.22 \cdot 10^9$	$0.4 \cdot 10^9$
$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	$4.18 \cdot 10^{-8}$	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$7.71 \cdot 10^{-6}$	$4.24 \cdot 10^{-6}$
EA(eV)	0.60			

Tableau III.3 : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1000 tr/min.

Température (°C)	25	50	75	100
$R(\Omega)$	$423.7 \cdot 10^9$	$79.11 \cdot 10^9$	$24.43 \cdot 10^9$	$0.69 \cdot 10^9$
$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$	$5.88 \cdot 10^{-9}$	$3.15 \cdot 10^{-9}$	$1.01 \cdot 10^{-7}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$
EA(eV)	0.56			

Tableau III.4 : Paramètres électriques caractérisant la couche déposée avec une vitesse de 1500 tr/min.

CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration des couches pérovskites, hybrides organiques-inorganiques méthyle ammonium triode de plomb $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ par spin-coating.

Dans ce contexte, nous avons détaillé le protocole expérimental suivi pour la réalisation de ces films ; La solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est préparée avec un rapport molaire des précurseurs ($[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}] / [\text{PbI}_2]$) égual à un et en utilisant le N,N-diméthylformamide comme solvant .Durant l'élaboration, nous avons utilisé deux vitesses de centrifugation 1000 et 1500 tr/min afin d'étudier l'impact de la vitesse sur les caractéristiques de ces films.

Pour étudier les propriétés de ces couches, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir ; diffraction des rayons X, Le microscope à force atomique, le microscope électronique à balayage, la spectroscopie UV et la caractérisation électrique à deux pointes.

Les spectre DRX ont montré la présence des pics les plus intenses respectivement aux angles de diffraction 2θ ; 14.11° , 28.38° , 31.20° et 40.54° correspondant aux plans 110, 220,310 et 224. Ce qui confirme la structure pérovskite tétragonale. En outre, nous avons calculé la taille D des cristallites et les contraintes par la méthode de Williamson-Hall. Les tailles moyennes des cristallites sont respectivement 40.76 et 41.87nm pour les couches déposées respectivement à 1000tr/min et 1500tr/min. Nous avons également déterminé les paramètres de maille a et c.

Le microscope à force atomique a montré que les surfaces des films réalisées sont rugueuses. En outre, le microscope électronique à balayage a révélé que nos couches sont poreuses.

L'investigation par spectroscopie UV-VIS a montré que nos couches sont absorbantes, l'énergie de gap et le désordre sont respectivement 1.52 eV et 0.017 eV pour la couche déposée à 1000tr/min alors qu'ils sont respectivement 1.5 eV et 0.021eV pour la couche déposée à 1500tr/min. Les caractéristiques structurales et optiques de nos films sont en agreement avec la littérature.

En ce qui concerne la caractérisation électrique, nous pensons que l'effet de la porosité est prépondérant, ce qui a engendré des couches résistives.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051 (2009).
- [2] <https://www.hisour.com/fr/perovskitic-photovoltaic-cell-39678/>
- [3] L. Holland, vacuum deposited thin films, Champmann et hall, London (1966).
- [4] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat
- [5] M. Ohring, « Materials science of thin films, deposition and strucure », 2ème édition.
- [6] Hafdallah Abdelkader Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique Université Mentouri Constantine 2007
- [7] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57 (2002)573-579.
- [8] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [9] Yan-mei Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).
- [10] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), *La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [11] Sihem Abed Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).
- [12] C. H. Lee, L. Y. Lin, *Thin Solid films*, *App. Surf .Sci.* 92 (1996) 163-166.
- [13] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell.*
- [14] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*,(1996) pp. 219-224.
- [15] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72-77.
- [16] : A. Bouraiou - Elaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe₂ par électrodéposition, thèse de doctorat, Constantine Algérie (2009).
- [17]:G. Ferblantier, A. Foucaran - Electrical properties of zinc oxide sputtered thin films. Université Montpellier II, France (2002).
- [18] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Shunkand, C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* 99 (1991) 862.
- [19] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/SolGel_SpinCoating.jpg
- [20] Sébastien c doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).

- [21] Z. Hedef, « Etude de l'adhérence dans les couches minces », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [22] Y. Marouf, « Modélisation des cellules solaires en In GaN en utilisant Atlas Silvaco », Mémoire magistère, Université Mohamed kheider-Biskra, 2013.
- [23] S. M. Sze, K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition, WILEY INTERSCIENCE, New Jersey, 2006.
- [24] B. Equer, *Energie solaire photovoltaïque (volume 1 : physique et technologie de la conversion photovoltaïque)*, 1^{ère} édition, ELLIPES, Paris, 1993.
- [25]. Cellules photovoltaïque.pdf
- [26] <https://energieplus-lesite.be/techniques/le-photovoltaïque/les-types-de-cellules/>
- [27] Navrotsky, A & Weidner, D. J. ; American Geophysical Union : Washington, DC, Vol 45, (1989).
- [28] D. M. Smyth. *Annu. Rev. Master. Sci.*, 15, p. 329 (1985)
- [29] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [30]: file:///D:/PhotovoltavoltaïqueAFque -journal.htm.
- [31]: Matériaux Hybrides Org.-Inorg. Introduction et Généralités, Master 2 Chimie Moléculaire et Procédés Propres (CMPP), Pr. A. Romieu - anthony.romieu@ubourgogne.fr Equipe "P2DA", ICMUB (Aile B, RdC, bureau R27A). Cours et examens disponibles sur <http://mastercmpp.ubourgogne.fr/supportcours.html>.
- [32]: http://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_%28structure%29
- [33] : thèse de doctorat 2014 école polytechnique fédérale de lausanne « Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells » Par Arianna MARCHIORO (sur pceplfth6221).
- [34]: Ziyong Cheng and Jun Lin “Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering” *CrystEngComm*, 2010, 12, 2646–2662
- [35]: Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J. M., Schreyer, M. K., Wei, F., Mhaisalkar, S. G., Graetzel, M., & White, T. J. (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of materials chemistry A*, 1(18), 5628- 5641.
- [36]: ChogBarugkin, Jinjin Cong, The Duong, ShakirRahman, Hieu T. Nguyen, Daniel Macdonald, Thomas P. White, and Kylie R. Catchpole, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6, 767–772.

- [37]: Mitzi, D. B. “Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites.” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1–12 (2000).
- [38]: Borriello, I., Cantele, G. & Ninno, D. “Initial investigation of hybrid organic/inorganic perovskites based on tin halides.” *Phys. Rev. B* 77, 235214 (2008).
- [39]: Schulz, P. et al. “Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells.” *Energy Environ. Sci.* (2014). doi:10.1039/C4EE00168K
- [40]: Papavassiliou, G. C. “Three- and low-dimensional inorganic semiconductors.” *Prog. Solid State Ch.* 25, 125–270 (1997).
- [41]: thèse de doctorat d'école polytechnique fédérale de lausanne ‘‘Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells’’ Par Arianna MARCHIORO 2014.
- [42]: Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 105, 163508 (2014).
- [43]: Samuel D. Stranks, Giles E. Eperon, Giulia Grancini, Christopher Menelaou, Marcelo J. P. Alcocer, Tomas Leijtens, Laura M. Herz, Annamaria Petrozza, Henry J. Snaith, *Science* Vol 342 18 October 2013
- [44]: Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. *Nature* 501, 395–398 (2013).
- [45]: Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Docampo, P., Goriely, A. & Snaith, H. J. *Adv. Funct. Mater.* <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201302090> (2013).
- [46] / Ghada Abdelmageed, Effect of temperature on light induced degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films and solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174, 566–571 (2018).
- [47] Hayk Khachatryan, Novel method for dry etching CH₃NH₃PbI₃ perovskite films utilizing atmospheric-hydrogen-plasma, *Materials Science in Semiconductor Processing* 75, 1–9, (2018).
- [48]
- [49]: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solairephotovoltaique>.
- [50] <file:///F:/-/TPGENIECHIMIE.pdf>
- [51] L.C. Klein noyés publication, new Jersey. (1998).

[52] T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 293 (1) (2005) 483.

[53] AZIZI Houda, EFFETS DE L'IRRADIATION LASER SUR LES PROPRIETES DES FILMS MINCES D'OXYDE DE TITANE OBTENUS PAR LA METHODE SOL-GEL, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI,(2013).

[54] TOUAA ZAZA ,Caractérisation par Microscope à Force Atomique des nanoagrégats d'argent métallique formés sur substrat de silicium et sur des couches minces d'alumine ,Université Es-Sénia d'Oran

[55]https://www.researchgate.net/figure/5-Schema-dun-appareil-de-microscope-a-force-atomique_fig23_301196706

[56] DARANFED Ouarda , Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂, ZnSnS₄, thèse Doctorat, UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE 1(2013).

[57]. E.Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO ». Magister en physique, Université Mentouri Constantine.

[58] M. Theelen, S. Dasgupta, Z. Vroon B. Kniknie, N. Barreau, J. Berkum, M. Zeman, "Influence of the atmospheric species water, oxygen, nitrogen and carbon dioxide on the degradation of aluminum doped zinc oxide layers" *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 149–154, (2014).

[59]https://www.researchgate.net/figure/Principe-de-mesure-electrique-par-la-technique-des-deux-pointes_fig7_312017073

[60] A. S. Benjamin, J. Foley, J. J. Choi, and M.C. Gupta, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 074101

[61] J. J. Choi, X. Yang, Z. M. Norman, S. J. L. Billinge and J. S. Owen, *Nano Lett.* 14 (2014).127–133

[62] J. Yu, X. Chen, Y. Wang, H. Zhou, M. Xue, Y. Xu, Z. Li, C. Ye, J. Zhang, P. A van Aken, P. D. Lundac, and H. Hao Wang, *J. Mater. Chem. C* 4, 47 (2016) 7302–7308.

- [63] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yana and S. Yang, *Nanoscale* 5 (2013)3245
- [64] Jin Hyuck Heo, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, and Sang Il Seok, Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors, *nature photonique*, DOI: 10.1038/NPHOTON.2013.80
- [65]: Mémoire de Master d’université Mentouri Constantine état de l’art des couches minces à base pérovskite pour des applications photovoltaïques présenté par Melle Rabih Selma, 2015.
- [66] Yantao Shi , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-xCl}_x$ in Planar or Mesoporous Perovskite Solar Cells: Comprehensive Insight into the Dependence of Architecture on Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* ., 2015.
- [67] Ki-Hwan Hwang, The influence of DMSO and ether via fast-dipping treatment for a perovskite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- [68] <https://bu.univ-ouargla.dz/master/pdf/MECHERI-Fatima.pdf>
- [69] L. Etgar, P. Gao, P. Qin, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *J. of Materials Chemistry A* (2014) , 2, 11586–11590 .
- [70] Baikie, T. ; Fang, Y. ; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F. ; Mhaisalkar, S. G. ; Graetzel, M.; White, T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solidstate sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 5628–5641.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des couches minces pérovskites, hybrides organiques-inorganiques méthyle ammonium triode de plomb par la méthode spin-coating. Dans ce contexte, Nous avons préparé deux couches en faisant varier la vitesse de centrifugation.

La caractérisation structurale par DRX des films élaborés a confirmé la structure pérovskite tétragonale avec une orientation privilégiée selon le plan (110). Le microscope à force atomique a montré que les surfaces des films réalisées sont rugueuses. En outre, le microscope à balayage a révélé que nos couches sont poreuses.

La Spectroscopie UV –visible a montré que les films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposés ont de bonnes propriétés optiques adéquates pour la conversion photovoltaïque ; une énergie de gap autour de 1.5eV et un coefficient d'absorption de 5.10^4cm^{-1} . En revanche, la caractérisation électrique de nos couches a montré qu'elles sont résistives à cause de la porosité.

Mots Clés : Couches minces- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -spin-coating - Cellules solaires.

Abstract:

The objective of this work is the deposition and characterization of perovskite thin films, hybrid organic-inorganic ammonium methyl lead triode. In this context, we have prepared two layers using spin-coating method by varying centrifugation speed. The structural characterization by XRD of the deposited films revealed a tetragonal structure with a preferential orientation along the (110) plane. The atomic force microscope showed that the film surfaces are rough. In addition, the scanning microscope showed that our layers are porous. UV-visible spectroscopy showed that the deposited $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films have good optical properties suitable for the photovoltaic conversion; a gap energy around 1.5eV and an absorption coefficient of 5.10^4cm^{-1} . For electrical characterization, our layers are resistive because of the porosity.

Keywords: thin- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -spin-coating layers - Solar cells.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير و تشخيص الطبقات الرقيقة للبروفسكيت الهجينة العضوية ، وغير العضوية ميثيل الأمونيوم ثلاثي يود الرصاص $CH_3NH_3PbI_3$, في هذا السياق، قمنا بإعداد طبقتين رقيقتين بطريقة الطرد المركزي، و قمنا بتغيير سرعة الطرد المركزي لدراسة تأثير هذه الأخيرة على خصائص الطبقات.

-التشخيص الهيكلي بواسطة انعراجات الأشعة السينية للطبقات كشف بأن البنية رباعية الزوايا مع التوجه التفضيلي للمستوي (110).

-أظهر مجهر القوة الذرية أن أسطح الطبقات خشنة، أظهر المجهر الالكتروني أن الطبقات مسامية.

وقد كشف طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن الطبقات المحضرة لها خصائص بصرية جيدة مناسبة للتحويل الكهروضوئي على غرار النطاق الممنوع (حوالي 1.5eV) و معامل الامتصاص أكبر من $5.10^4 cm^{-1}$.

-بالنسبة للتشخيص الكهربائي أثبت أن الطبقات مقاومة و هذا بسبب المسامية.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة- $CH_3NH_3PbI_3$ -الطرد المركزي -الخلايا الشمسية.



CHAPITRE I :

*Généralités sur les couches minces et les
couches hybrides organiques-
inorganiques*



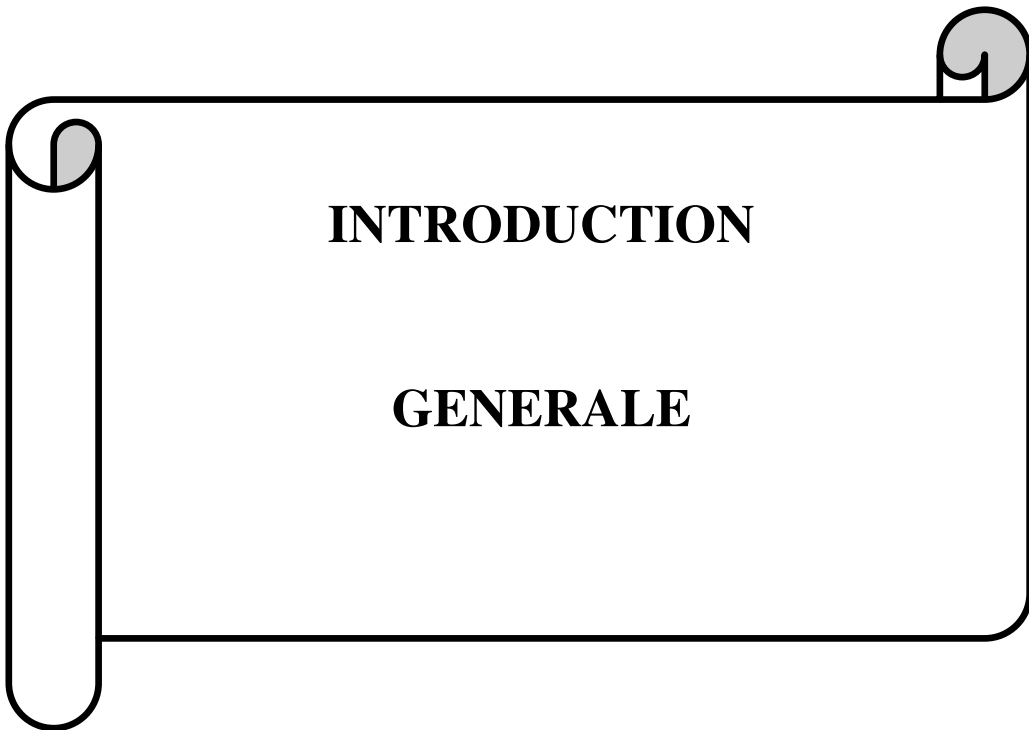
CHAPITRE II :

*Procédés expérimentaux et techniques
d'investigation*



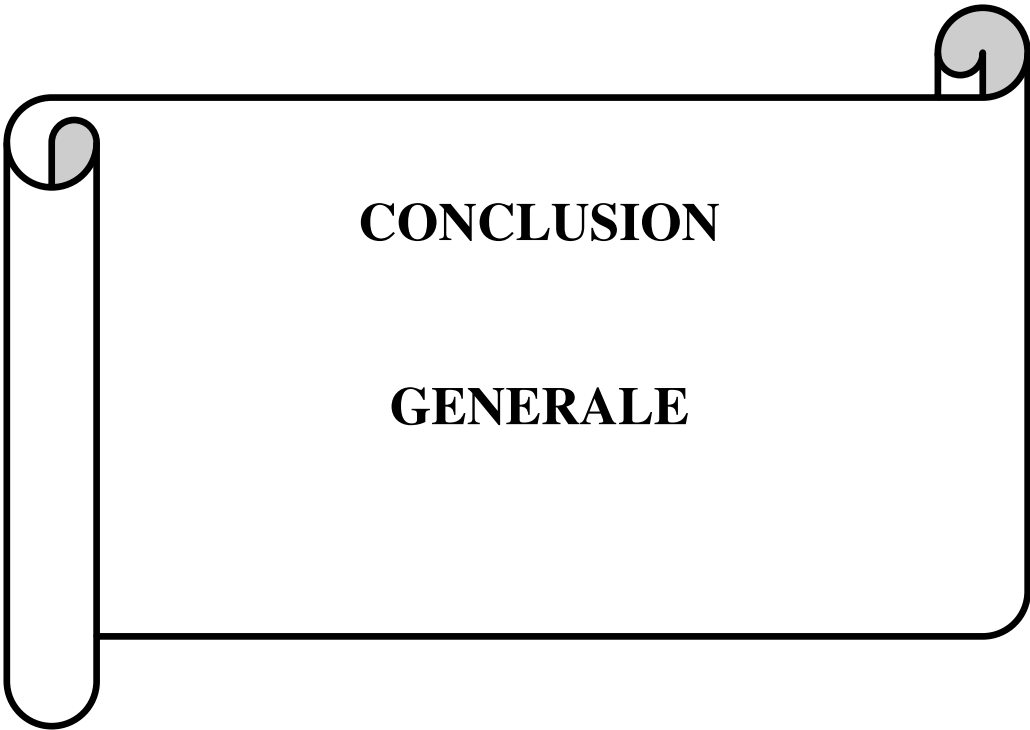
CHAPITRE III :

Résultats expérimentaux et discussions



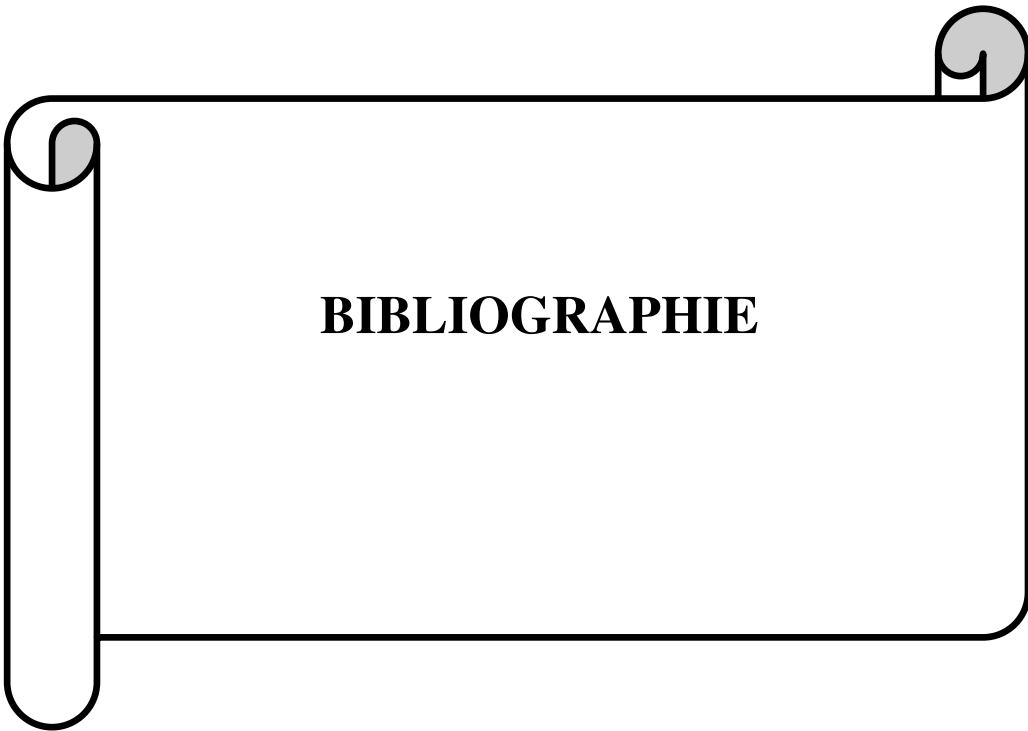
INTRODUCTION

GENERALE



CONCLUSION

GENERALE



BIBLIOGRAPHIE