

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES & DE
TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. :/ /2023

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

Mhamdi Rabiaa & Belgout Hafedh

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

OPTION : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Caractérisation des couches halogénées hybrides organique-inorganique pérovskites déposées par les méthodes spin-coating et dip-coating.

Soutenu devant la commission d'examen composée de :

| | | |
|----|---------------------|----------------------|
| M. | M. BENOUNIS | Président |
| M. | F. KHALFAOUI | Directeur du Mémoire |
| M. | A. NOUAR | Examinateur |

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame Fatima Khelifaoui. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants, les membres de jury : monsieur M. Benounis et monsieur A. Nouar et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie ma famille, mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes frères, et mes sœurs, pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie mes amis proches qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicace

A Mes chers parents, Vos encouragements et votre amour inconditionnel m'ont porté tout au long de ce parcours académique. Votre soutien indéfectible a été ma force motrice, et je ne pourrais jamais assez vous remercier. Vous avez été mes piliers, mes guides, et sans vous, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Cette soutenance est dédiée à vous deux, pour toutes les fois où vous avez cru en moi, pour toutes les fois où vous avez célébré mes réussites. Je vous aime du plus profond de mon cœur, et je suis honoré de vous avoir comme mes parents.

Belgout Hafedh

Dédicace

Chère famille qui m'a toujours soutenu, Aujourd'hui, je vous dédie ces mots émus, Vous êtes mon pilier, ma source d'inspiration, Grâce à vous, j'ai trouvé ma détermination.

Dans vos bras, j'ai trouvé amour et réconfort, Votre soutien inconditionnel est mon trésor, À chaque étape de ma vie, vous êtes là, Je vous suis reconnaissant, cela ne s'explique pas.

Famille chérie, vous êtes ma force et ma fierté, Votre présence est un cadeau que je chérirai pour l'éternité.

Mhamedi Rgbiaa

Sommaire

| | |
|--|------|
| Liste des tableaux | VII |
| Liste des figures | VIII |
| Liste des équations | X |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : Cellules solaires et matériaux pérovskites | 3 |
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Notion de couches minces | 3 |
| I.2.1 Techniques d'élaboration des couches minces | 4 |
| I.2.2. Applications des couches minces | 4 |
| I.3. Les cellules solaires | 5 |
| I.3.1. Les matériaux semi-conducteurs | 5 |
| I.3.2. Principe de fonctionnement des cellules solaires..... | 5 |
| I.3.3. Paramètres photovoltaïques..... | 6 |
| I.3.3.1. Le courant de court-circuit I_{cc} | 6 |
| I.3.3.2. La tension en circuit ouvert V_{co} | 6 |
| I.3.3.3. Caractéristique courant-tension | 6 |
| I.3.3.4 Circuit électrique équivalent | 7 |
| I.3.3.5. La puissance débité | 8 |
| I.3.3.6. Le Facteur de forme FF..... | 8 |
| I.3.3.7. Le rendement η | 8 |
| I.3.4.1. Cellules solaire première génération | 9 |
| I.3.4.1.1. Silicium monocristallin | 9 |
| I.3.4.1.2. Silicium poly cristallin | 9 |
| I.3.4.2. Deuxième génération : cellules en couches minces..... | 10 |
| I.3.4.2.1. Cellules à base de silicium amorphe..... | 10 |

| | |
|--|-----------|
| I.3.4.2.2. Les Cellule CIS | 11 |
| I.3.4.2.3. Cellule CZTS (cuivre zinc étain soufre) | 12 |
| I.3.4.3. Troisième génération : Multi jonction, concentration, pérovskites,..... | 13 |
| I.4. Les pérovskites | 14 |
| I.4.1. Les couches pérovskites hybrides organiques inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ | 15 |
| I.4.1. 1. Les propriétés structurales..... | 15 |
| I.4.1. 2. Les propriétés optiques..... | 17 |
| I.4.1. 3. Les propriétés électriques..... | 18 |
| I.4.1.4. Couches pérovskite dans les cellules solaires..... | 19 |
| I.4.1.4.1. Structures des cellules Photovoltaïques Pérovskites : mésoporeuse et planaire | 19 |
| I.4.1.5. Stabilité des cellules solaires Pérovskites | 21 |
| Chapitre II : Techniques de déposition et de caractérisation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. | 24 |
| II.1. Introduction | 24 |
| II.2. Technique de déposition sol-gel..... | 24 |
| I.2.1. Technique de centrifugation (spin coating) | 25 |
| II.2.2. Technique de trempage-retrait (Dip-coating)..... | 26 |
| II.3. Technique des caractérisations des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ | 27 |
| II.3.1. Caractérisation par microscope à force atomique (MFA)..... | 27 |
| II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)..... | 29 |
| II.3.3. Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)..... | 31 |
| II.3.3.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre..... | 32 |
| II.4.1.b. Détermination du coefficient d'absorption (α) | 32 |
| II.4.2.c. Estimation de la valeur du gap optique (la largeur de la bande interdite, E_g) | 33 |
| II.4.3.d. Estimation de la valeur de l'énergie d'Urbach (le désordre optique, E_U)..... | 34 |
| Chapitre III : Résultats et discussions..... | 36 |
| III.1. Introduction..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| III.2. Rappel du protocole expérimental suivi pour la réalisation de la couche | 36 |
| III.3. Analyse de la surface par microscope à force atomique | 36 |
| III.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)..... | 37 |
| III.5. Analyse optique | 39 |
| Conclusion générale | 44 |
| Liste des références | 46 |
| Résumé | 52 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----------|
| Tableau I.1: Les applications des couches minces..... | 4 |
| Tableau I.2: Les valeurs des constantes de diffusion (D) et des longueurs de diffusion (LD) des porteurs de charge [33]. | 19 |
| Tableau II.1: Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [45]..... | 25 |
| Tableau III.1: Paramètres structuraux calculés à partir du spectre DRX..... | 39 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1: Couche mince en phase de formation..... | 3 |
| Figure I.2: Techniques d'élaboration des couches minces [6]..... | 4 |
| Figure I.3 : Diffusion des trous et des électrons dans une jonction PN..... | 5 |
| Figure I.4 : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque..... | 6 |
| Figure I.5 : Caractéristiques courant tension d'une cellule photovoltaïque [7]..... | 7 |
| Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque. | 7 |
| Figure I.7 : Les différentes technologies des cellules photovoltaïques..... | 9 |
| Figure I.8 : Cellule solaire à base de silicium poly cristallin..... | 10 |
| Figure I.9 : Cellule photovoltaïque amorphe..... | 11 |
| Figure I.10: Cellule photovoltaïque de type cuivre - indium - sélénium (CIS)..... | 12 |
| Figure I.11: Cellules solaires au CZTS..... | 12 |
| Figure I.12 : Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%..... | 13 |
| Figure I.13: Structure d'une cellule triple-jonction. | 14 |
| Figure I.14: Matériaux Pérovskite..... | 15 |
| Figure I.15 : Structure cristalline de pérovskite [12]..... | 15 |
| Figure I.16 : Structure cristalline de pérovskite [14]..... | 16 |
| Figure I.17: Spectre DRX [16]. | 16 |
| Figure I.18 : Structure de la cellule utilisée pour mesurer la photoluminescence (PL) [19] | 17 |
| Figure I.19 : Coefficient d'absorption du film pérovskite(en rouge) comparé à celui du silicium cristallin [20]..... | 17 |
| Figure I.20 : Image MEB de la structure de la cellule à base de pérovskite [30]. | 18 |
| Figure I.21: Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) | 20 |
| Figure I.22: Réactions chimiques expliquant la décomposition [42]. | 22 |
| | |
| Figure II.1: Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating [47]..... | 26 |
| Figure II.2 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélotion du film par évaporation du solvant [49]..... | 27 |
| Figure II.3 : Schéma d'un appareil de microscope à force atomique [51]. | 28 |

| | |
|--|-----------|
| Figure II.4 : Schéma de principe du diffractomètre rasant de rayons X..... | 29 |
| Figure II.5: Famille de plans cristallins en condition de Diffraction de Bragg. | 30 |
| Figure II.6: Schéma représentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible [53]. | 31 |
| | |
| Figure III.1: Schéma de déposition de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$..... | 35 |
| Figure III.2: Image de la surface du film obtenue par MFA. | 36 |
| Figure III.3: Spectre de DRX de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$..... | 37 |
| Figure III.4: Méthode de Williamson-Hall pour calculer la taille moyenne de cristallites et la déformation..... | 38 |
| Figure III.5: Spectres de la transmittance de la couche. | 39 |
| Figure III.6: Spectre d'absorption..... | 40 |
| Figure III.7: les gaps optiques des deux phases..... | 41 |
| Figure III.8: Calcul du désordre dans la couche. | 41 |

Liste des équations

| | | |
|----------|------------|----|
| Equation | I—1 | 8 |
| Equation | I—2..... | 8 |
| Equation | I—3..... | 8 |
| Equation | I—4..... | 8 |
| Equation | II—1..... | 30 |
| Equation | II—2..... | 31 |
| Equation | II—3..... | 32 |
| Equation | II—4..... | 33 |
| Equation | II—5..... | 33 |
| Equation | II—6..... | 34 |
| Equation | II—7..... | 34 |
| Equation | III—1..... | 38 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'énergie solaire est une énergie propre, inépuisable et prometteuse pour résoudre le problème énergétique dans le monde. L'effet photovoltaïque (PV), découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel, permet de convertir l'énergie du rayonnement solaire en électricité. En 1954, le premier dispositif photovoltaïque à 5 % de rendement, a été présenté au Laboratoire Bell, en utilisant du silicium cristallin [1], annonçant ainsi l'émergence de l'électricité photovoltaïque. Après plusieurs décennies de progrès, la technologie du silicium cristallin domine toujours le marché photovoltaïque mondial, avec respectivement 55 % et 36 % des parts de marché des modules de silicium poly cristallin et monocristallin [2-3]. Les 9 % qui restent sont répartis entre une variété d'autres technologies photovoltaïques, telles que les couches minces poly cristallines, les semi-conducteurs amorphes, les cellules solaires à colorant (DSSC), le photovoltaïque organique, etc. Depuis 2009, la recherche dans ce domaine s'est orientée vers de nouveaux matériaux alternatifs; les pérovskites hybrides organique-inorganique. En effet, ces matériaux en couches minces qui peuvent être facilement conçues à bas prix, ont d'excellentes propriétés structurales, optiques et électroniques, très convenables pour la conversion photovoltaïque.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail, il est axé sur l'étude des propriétés structurales et optiques des couches hybrides organique-inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ préparées par des techniques sol-gel très simples.

En plus, le mémoire est constitué de trois chapitres : Le premier chapitre illustre des notions générales sur les couches minces et leurs applications en particulier les cellules solaires. Une synthèse bibliographique sur les couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a été aussi présentée. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les deux techniques sol-gel utilisées pour la déposition du film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail à savoir le microscope à force atomique, la diffraction des rayons X, et la spectroscopie UV-visible. Dans le dernier chapitre, nous illustrons les résultats obtenus et la discussion.

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

CHAPITRE I :
CELLULES SOLAIRES
ET MATERIAUX
PEROVSKITES

Chapitre I : Cellules solaires et matériaux pérovskites

I.1. Introduction

Ce premier chapitre est une synthèse bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail ; nous présentons ici les couches minces et leurs applications, les cellules solaires et les matériaux pérovskites en couches minces et particulièrement les pérovskites organiques-inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

I.2. Notion de couches minces

Par simple définition, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un substrat, dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte que l'épaisseur s'exprime habituellement en "nm". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [4], très souvent un petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes du même élément à l'état massif. La différence entre le matériau à l'état massif et celui en couche mince est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites (substrat, population des molécules environnements...) dans les propriétés, alors que pour une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux limites qui sont prépondérantes. Ainsi, la diminution de l'épaisseur rend le comportement de bi-dimensionnalité plus intéressant et inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minimal et le matériau retrouvera les propriétés connues du matériau massif [5]. La couche mince est toujours liée à un support quelle que soit la procédure employée pour sa préparation. Pour cela, il faut toujours tenir compte de la nature du substrat qu'on utilise pour la fabrication des couches minces. Autrement dit, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon le support utilisé pour son dépôt.

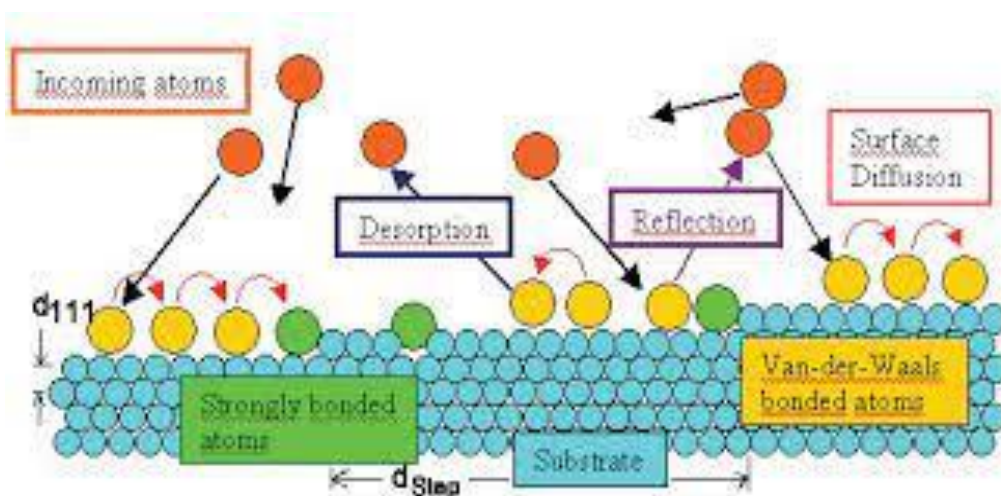


Figure I.1: Couche mince en phase de formation.

I.2.1. Techniques d'élaboration des couches minces

Actuellement, l'élaboration des couches minces est maîtrisée par plusieurs méthodes. Sur le schéma suivant, nous illustrons les techniques les plus répandues.

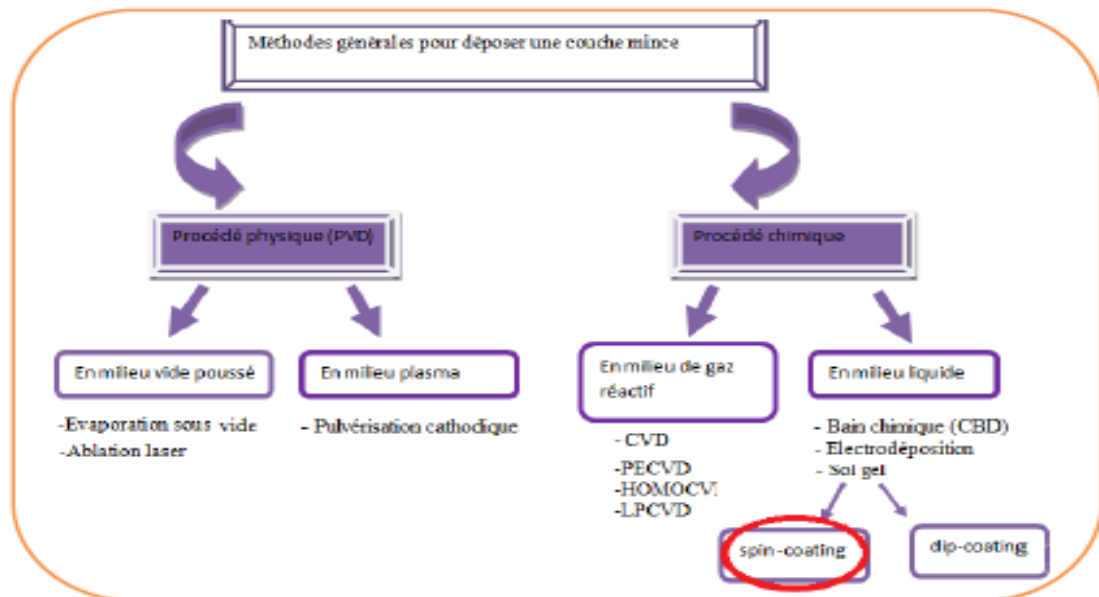


Figure I.2 : Techniques d'élaboration des couches minces [6].

I.2.2. Applications des couches minces

Le tableau I.1, englobe les différentes applications des couches minces.

Tableau I.1 : Les applications des couches minces.

| Domaine d'application | Exemples |
|-------------------------------|--|
| Optique | Revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs |
| Chimie | Barrière de diffusion, protection anticorrosion |
| Mécanique | Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté |
| Magnétisme | Disque dur, Mémoire vive RAM |
| Technologies semi-conducteurs | Circuits intégrés |
| Sciences de Matériaux | Synthèse de nouvelles phases |
| Médicale | Capteurs neurologiques, revêtement d'implants |
| Electronique | Capaciteurs, résistances, capteurs piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques |
| Décoration | Revêtements pour horloges |

I.3. Les cellules solaires

La cellule solaire est une application intéressante des couches minces.

I.3.1. Les matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont des corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Pour augmenter leurs conductivités, nous devons les dopés avec des impuretés donneurs tel que le phosphore et dans ce cas le matériau devient de type N ou par des impuretés accepteurs - le bore par exemple- et le semi –conducteur devient de type P.

I.3.2. Principe de fonctionnement des 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 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.

La meilleure solution pour séparer les charges consiste à utiliser un champ électrique qui doit, pour bien faire, apparaître spontanément durant la fabrication des cellules. C'est pourquoi le fonctionnement même des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de jonctions p-n.

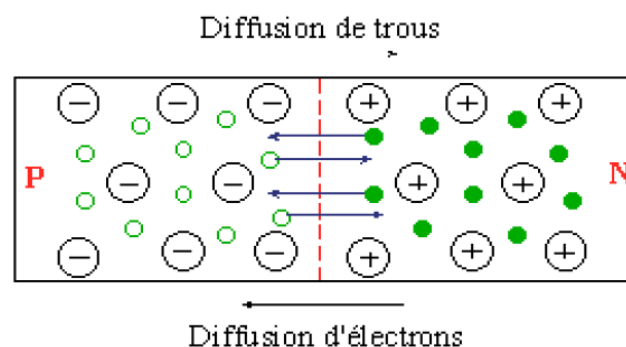


Figure I.3 : Diffusion des trous et des électrons dans une jonction PN.

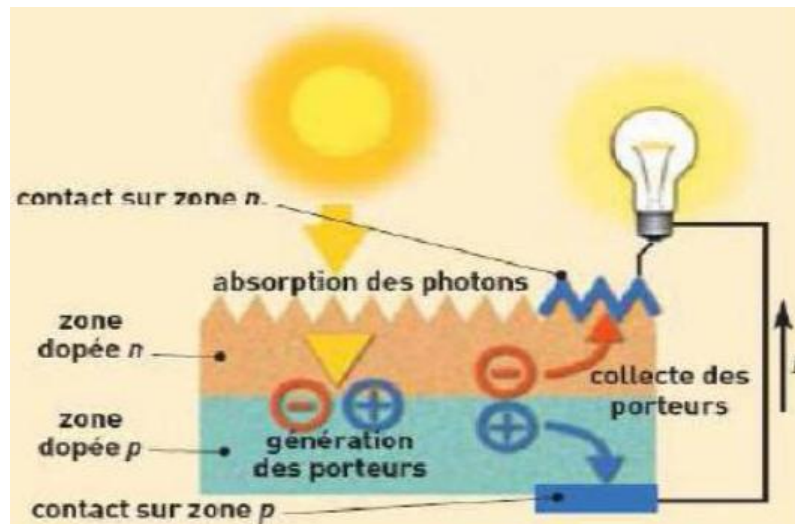


Figure I.4 : Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

I.3.3. Paramètres photovoltaïques

I.3.3.1. Le courant de court-circuit I_{cc}

Le courant de court-circuit est la valeur obtenue lorsqu'on branche un ampèremètre aux bornes de la cellule. Ceci correspond à la tension nul $V=0$.

I.3.3.2. La tension en circuit ouvert V_{co}

La tension en circuit ouvert, V_{OC} , est la tension maximale produite par une cellule solaire, ce qui se résulte à zéro courant $I=0$.

I.3.3.3. Caractéristique courant-tension

La courbe de la caractéristique d'une cellule PV représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule PV depuis le court-circuit (tension nulle correspondant au courant maximum ne produit) jusqu'au circuit ouvert (courant nul pour une tension maximale aux bornes de la cellule). Cette courbe est établie dans des conditions ambiantes de fonctionnement données (répartition du rayonnement donnée, cellule PV à une température donnée, air ambiant circulant à une vitesse donnée). En effet, le fonctionnement des cellules photovoltaïques dépend des conditions d'ensoleillement et de température à la surface de la cellule. Ainsi, chaque courbe courant tension correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement. A température fixe, pour les deux régimes (sous obscurité et sous éclaircissement). La caractéristique courant / tension d'une cellule a l'allure suivante :

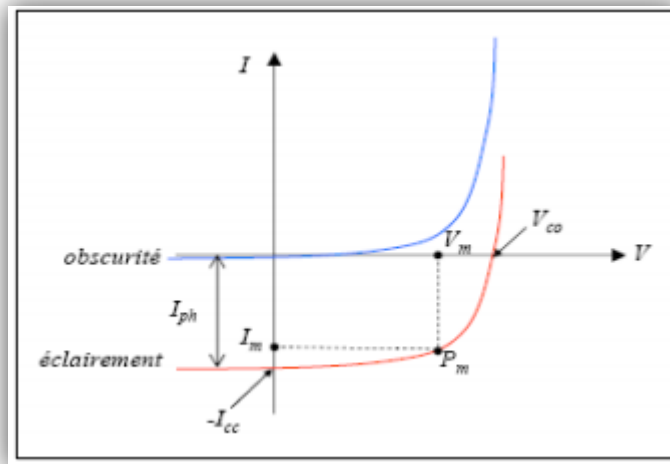


Figure I.5 : Caractéristiques courant tension d'une cellule photovoltaïque [7].

I.3.3.4 Circuit électrique équivalent

Sous éclairement, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisé par la figure suivante :

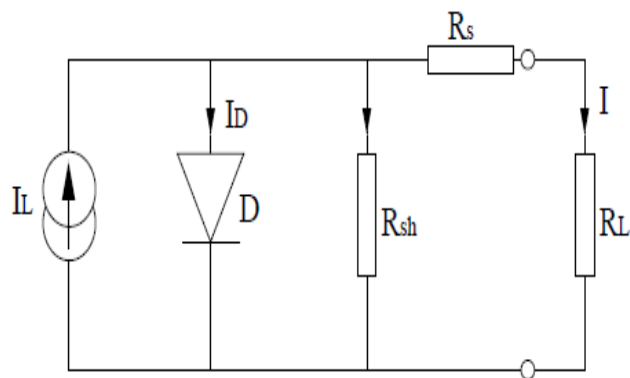


Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

- la source de courant I_L produit un courant résultant de la dissociation des excitons. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons des charges ;
- la résistance Shunt R_{sh} est associée à la recombinaison des charges (électrons et Trous) près des sites de dissociation des excitons ;
- la résistance série R_s tient compte de la mobilité des porteurs de charges dans le matériau, qui est régie par les impuretés et les barrières telles que la charge d'espace. Elle dépend donc de l'épaisseur du matériau, le risque de ralentissement des porteurs de charge augmente avec le parcours vers les électrodes ; dans le cas idéal, R_s est égale à zéro et R_{sh} tend vers l'infini ;

- la diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule solaire. Elle est due au contact bloquant à l'interface semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface donneur accepteur ;
- la résistance RL représente la résistance de charge quand la cellule est connectée à un circuit externe.

I.3.3.5. La puissance débitée

La puissance disponible aux bornes de la cellule est égale au produit de courant continu I et de tension continue V.

$$P = V.I \quad \text{I-1}$$

P max idéal

Il représente le point où le produit de tension et de l'intensité de courant sont élevés. Dans une cellule idéale, le P max est le produit du courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert.

$$P_{max\ idéal} = V_{oc} . I_{cc} \quad \text{I-2}$$

I.3.3.6. Le Facteur de forme FF

Le rapport entre la puissance maximum et le produit de courant de court-circuit par la tension de circuit ouvert. Le facteur de forme est un paramètre qui détermine la puissance maximale d'une cellule solaire et met en évidence son vieillissement.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{cc} V_{oc}} \quad \text{I-3}$$

I.3.3.7. Le rendement η

Le rendement est le paramètre le plus couramment utilisé pour comparer les performances d'une cellule solaire à une autre. Le rendement est le rapport entre la puissance maximale de la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{max} . V_{max}}{P_{inc}} \quad \text{I-4}$$

I.3.4. Les différentes générations des cellules solaires

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photo voltaïque. Beaucoup sont encore en phase de recherche et développement [8]

Les principales technologies industrialisées en quantité à ce jour sont : le silicium Mono ou poly-cristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en Couche mince ou CIS (Cuivre Indium Sélénium).

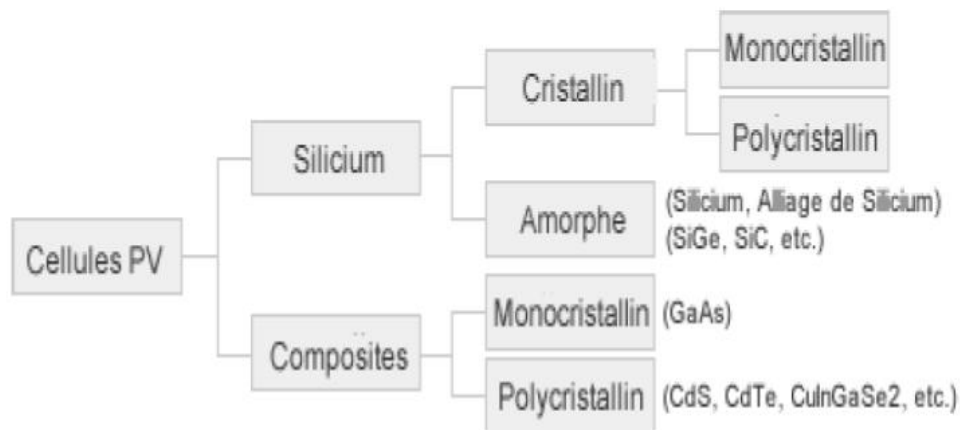


Figure I.7 : Les différentes technologies des cellules photovoltaïques.

I.3.4.1. Cellules solaire première génération

I.3.4.1.1. Silicium monocristallin

Ce type de cellule est le plus utilisé grâce à l'élément clés, le silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès [9]. Le silicium monocristallin ou mono Si est obtenu par la méthode de « Czochralski » en faisant fondre du silicium dans un creuset

Ces cellules ont les avantages suivants :

- Haut rendement 18% et 27%
- Duré de vie 25 ans

I.3.4.1.2. Silicium poly cristallin

Le silicium poly cristallin, ou poly-Si est une forme particulière du silicium, qui se différencie du silicium monocristallin. Contrairement au mono Si qui est composé d'un seul cristal, le silicium poly cristallin est constitué de multiples petits cristaux de tailles et de formes variées, qui lui confèrent des propriétés différentes à savoir :

- Le coût de production est plus bas.
- Nécessite moins d'énergie.
- Le rendement entre 13% et 20%.

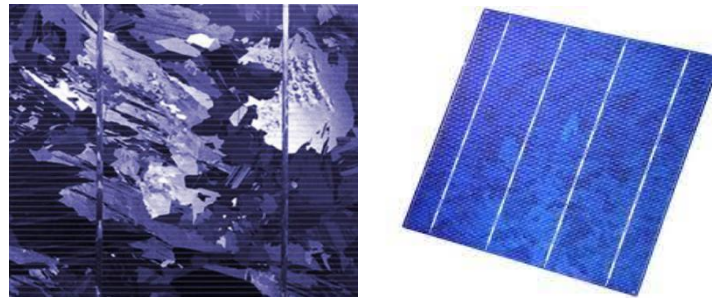


Figure I.8 : Cellule solaire à base de silicium poly cristallin.

I .3.4.2. Deuxième génération : cellules en couches minces

I.3.4.2.1. Cellules à base de silicium amorphe

Il s'agit de silicium fixé sur un support en verre ou en matière synthétique, fixé uniquement en couche mince de quelques microns.

Grâce à cette technologie, le silicium peut être produit directement à partir du gaz silane (Si H_4). Placer la plaque de verre ou le support synthétique dans la chambre de chauffe où le vide est généré.

Le silane est injecté et décomposé par décharge radiofréquence. Le silicium libéré est ensuite déposé sur le support. La présence d'hydrogène (H) est également nécessaire à la qualité du matériau (elle limite le nombre de défauts en saturant les liaisons silicium pendantes qui existent en raison du désordre de la structure atomique).

En ajoutant des gaz PH_3 (phosphine) et B_2H_6 (diborane) au silane, des dopants utilisés pour former les couches p et n peuvent être ajoutés.

En effet, le support comprend une couche mince transparente et conductrice en oxyde d'étain (SnO_2) utilisée comme électrode (+) du côté où le silicium est déposé. L'électrode arrière (-) est produite par le dépôt métallique sur le silicium.

Le silicium amorphe est bon marché et peut être plus esthétique lorsqu'il est intégré, de sorte que de telles batteries minces peuvent être fabriquées de manière à pouvoir être intégrées sur un support flexible. Le rendement est tout de même inférieur à la moitié du cristal.

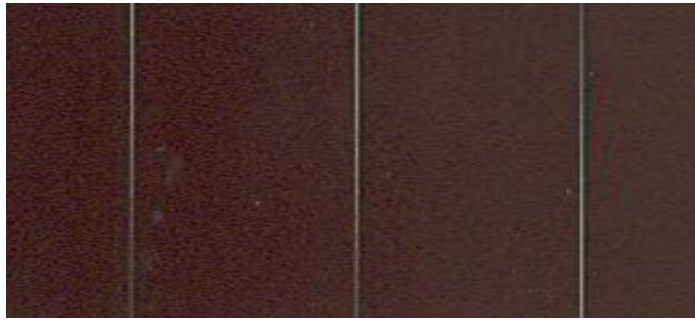


Figure I.9 : Cellule photovoltaïque amorphe.

I.3.4.2.2. Les Cellule CIS

La Cellule CIS représente une nouvelle génération de cellules solaires sous forme de couche mince de type cuivre indium sélénium (CIS). Les matières premières nécessaires à la fabrication des cellules CIS sont plus faciles à obtenir que le silicium utilisé dans les cellules photovoltaïques classiques.

De plus, leur efficacité de conversion d'énergie est de loin la plus élevée des cellules photovoltaïques à couches minces. Les avantages de cette cellule sont les meilleures performances par rapport aux autres cellules photovoltaïques à couche mince. Les matériaux utilisés ne posent pas de problèmes de toxicité. La cellule peut être construite sur un substrat flexible et les désavantages les cellules à couche mince nécessitent plus de surface pour obtenir le même rendement que les cellules épaisses.

Avantages :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince
- Permet de s'affranchir du silicium
- Les matériaux utilisés ne causent pas de problème de toxicité
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible

Inconvénients :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses. Aspect énergétique : Rendement module commercial : 9 à 11%.

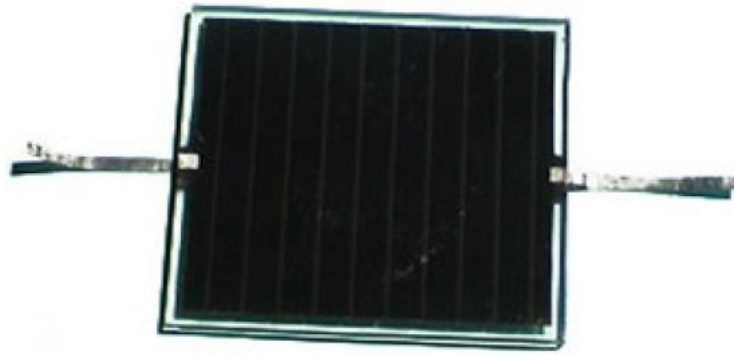


Figure I.10 : Cellule photovoltaïque de type cuivre - indium - sélénium (CIS).

I.3.4.2.3. Cellule CZTS (cuivre zinc étain soufre)

Toujours en phase de développement et donc pas encore commercialisées, les cellules CZTS fabriquées à partir de minerais non toxiques - contrairement au silicium cristallin -, ont l'avantage d'être fines et peuvent donc s'appliquer sur des supports souples.

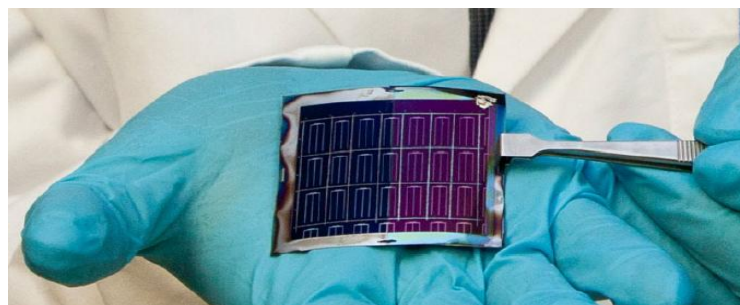


Figure I.11 : Cellules solaires au CZTS.

Les cellules CZTS font partie de la catégorie des cellules solaires « en pellicule fine », qui constituent la nouvelle génération de la technologie solaire. Ces cellules solaires aussi minces qu'une pellicule de film sont fabriquées en apposant une mince couche de matériau absorbant l'énergie solaire sur un support comme le verre ou le plastique, qui a l'avantage d'être flexible. L'équipe du Dr XiaojingHao de l'Australien Centre for Advanced Photovoltaics a réussi à obtenir en avril 2016 un rendement record de 7,6 % pour des cellules d'un cm^2 . Ces résultats sont en constante amélioration. L'équipe obtenait un rendement de 5,5% en 2013, et de 6,6 % en 2015. L'objectif est d'atteindre les 20%, ce qui permettrait la mise sur le marché de cette technologie. Les CZTS présentent de nombreux avantages. Elles sont fines, et mesurent à peine 1 à 5 μm d'épaisseur, alors que les cellules au silicium cristallin en font 200 à 350 μm . Actuellement, près de 90% des panneaux installés sont composés de cellules au silicium, ayant un rendement moyen de 21%. Les cellules fines CZTS peuvent être utilisées sur tous types de supports, contrairement aux cellules au silicium, ce qui permet de concevoir des surfaces incurvées, transparentes, ou en superposition d'autres matériaux.

Avantages :

- Utilisation de matières premières courantes et non toxiques
- Applicable sur des supports flexibles

Inconvénients :

- Fiabilité inconnue
- Rendement moyen

L'émergence de nouveaux matériaux se rapproche des cristaux : l'arséniure de gallium (AsGa), le tellurure de cadmium (CdTe).



Figure I.12 : Modules verre-verre au Telluride de Cadmium, efficacité de 9 à 11%.

I.3.4.3. Troisième génération (Multi jonction, 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 %). [10].

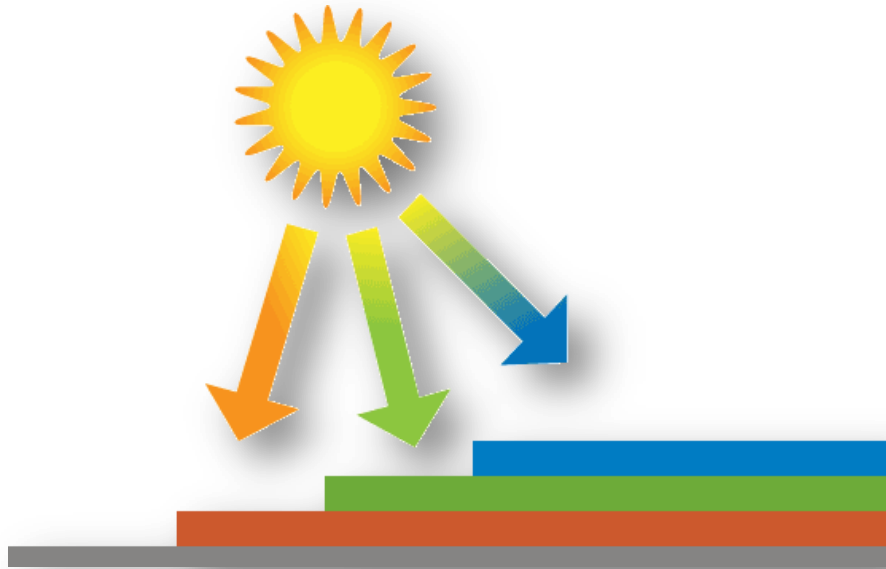


Figure I.13 : Structure d'une cellule triple-jonction.

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

I.4. Les pérovskites

La pérovskite désignait à l'origine la forme minérale du titanate de calcium CaTiO_3 . La pérovskite fait référence aux « minéraux auxiliaires » que l'on trouve généralement dans les roches carbonatées et est l'un des principaux hôtes des terres rares et du niobium. En 1839, le minéralogiste allemand Gustav Rose (Gustav Rose) a décrit ce minéral à partir d'un échantillon de « l'Oural ». Il le dédia au minéralogiste russe Lev Alex eevich Perovsky (1792-1856). Le terme pérovskite était masculin en français. Le nom choisi par l'International Mineralogical Association est Pérovskite (sans accent).



Figure I.14 : Matériaux Pérovskite.

I.4.1. Les couches pérovskites hybrides organiques inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Ce matériau est produit à partir de produits chimiques courants et son coût de production est sept fois inférieur à celui du silicium. Pour fabriquer ce matériau, en plus de l'hydrogène, ils avaient également besoin d'iode, d'atomes de plomb, d'une petite quantité de carbone et d'une petite quantité d'azote. Ce sont tous les ingrédients nécessaires, disponibles, bon marché et nécessaires à la fabrication de ce nouveau matériau. Ce dernier a attiré l'attention des chercheurs il y a quelques années et offre de grandes perspectives pour le développement de l'industrie des cellules solaires grâce à sa facilité de fabrication. Il peut être même préparé dans une cuisine à la maison. En 2007, le matériau a été installé dans un laboratoire japonais pour la première fois de manière primitive. Par conséquent, il suffit de mélanger les ingrédients entre eux à une température de 100 à 120° C. Sa fabrication est loin de la technologie complexe utilisée pour fabriquer des systèmes de cellules solaires ; salle blanche, UV et haute température.

I.4.1. 1. Les propriétés structurales

La structure de cette pérovskite est désignée par la formule de AMX_3 [11], où A est le cation organique, M est un métal cationique et X est un halogénure, elle a une structure ionique, où les MX_6 forment un octaèdre dont les sommets sont les X et M est le centre.

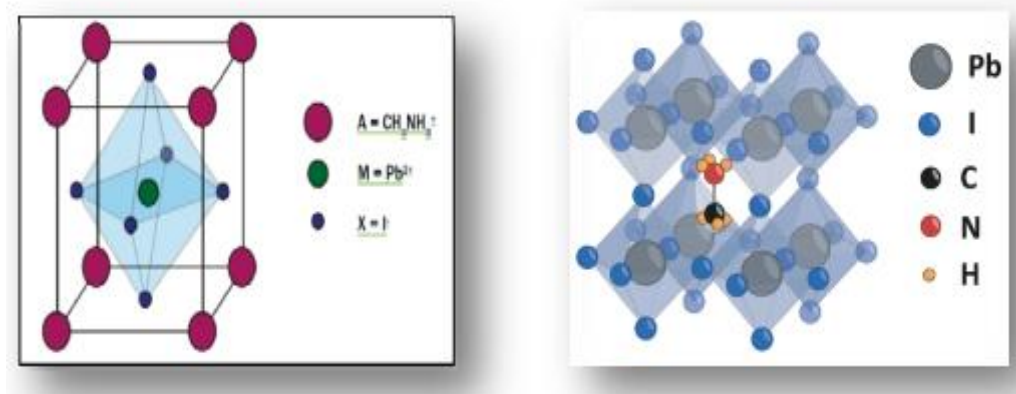


Figure I.15 : Structure cristalline de pérovskite [12].

Chapitre I : Cellules solaires et matériaux pérovskites

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres MX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations M sont en coordination 6 et les cations A localisés dans la cavité cube octaédrique formée par 8 octaèdres MX_6 [13].

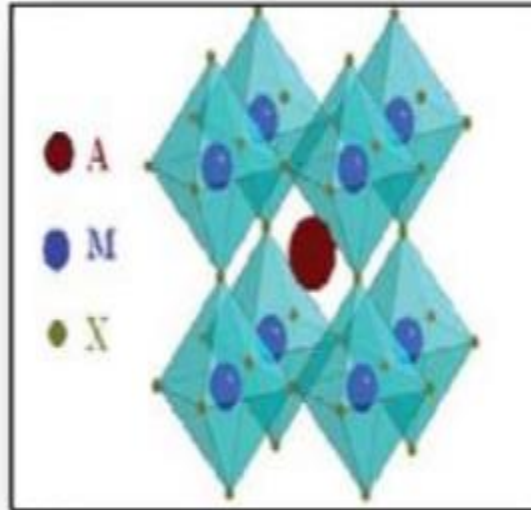


Figure I.16 : Structure cristalline de pérovskite [14].

Les travaux expérimentaux faits sur les couches $CH_3NH_3PbI_3$ ont confirmé que leurs structures sont tétraogonales [15].

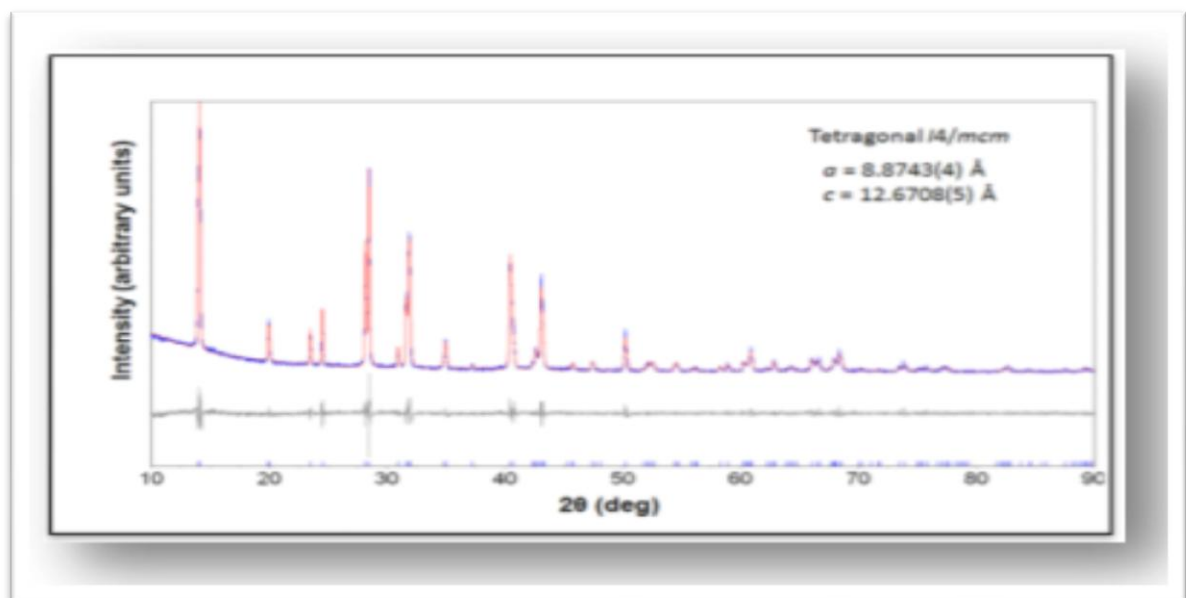


Figure I.17 : Spectre DRX [16].

I.4.1. 2. Les propriétés optiques

•Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est un paramètre très important dans la conversion photovoltaïque [18] 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 [17]. La mesure a été faite avec la structure suivante (figure I.24).

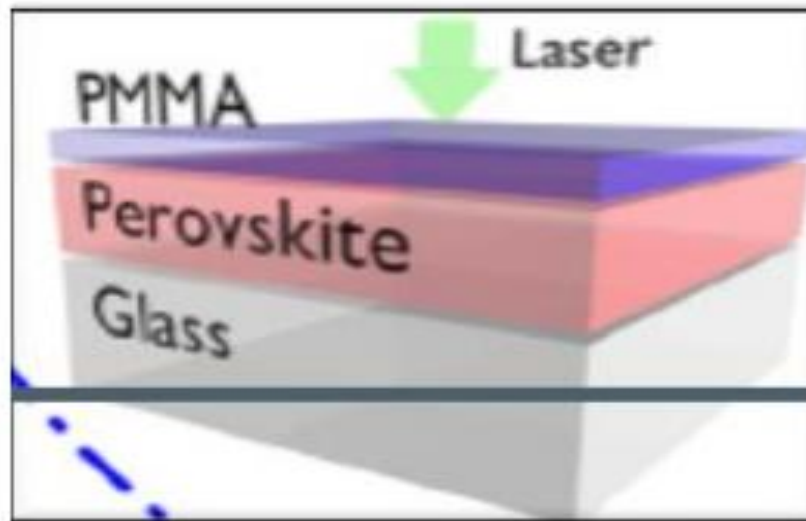


Figure I.18 : Structure de la cellule utilisée pour mesurer la photoluminescence (PL) [19].

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} cm^{-1} 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.

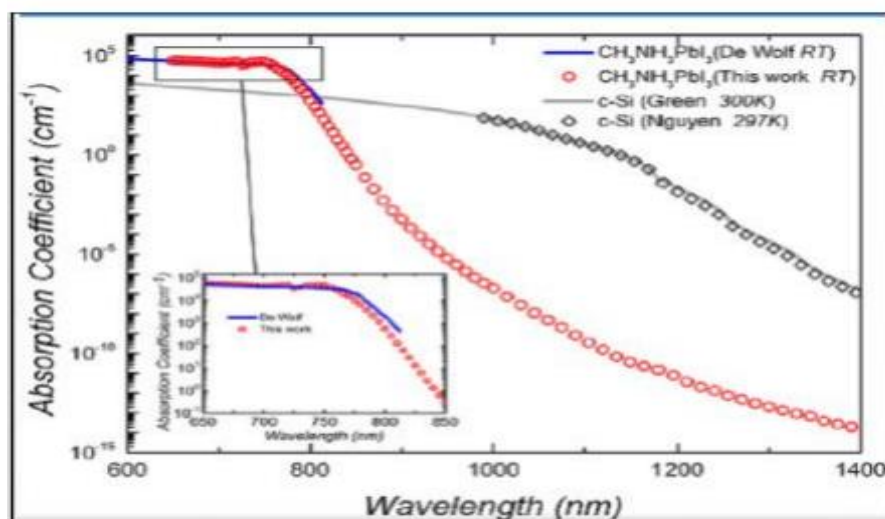


Figure I.19 : Coefficient d'absorption du film pérovskite(en rouge) comparé à celui du silicium cristallin [20].

•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 [21]. 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 [23-24]. Connaissant la largeur de la bande interdite, la position de la bande de conduction peut être estimé à $E_c = -3.93$ eV [25].

I.4.1. 3. Les propriétés électriques

• Type de porteurs

Qi Wang et al [27] 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 [26].

• Mobilité

Stoumpos et al [28] 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 [29] 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.26).

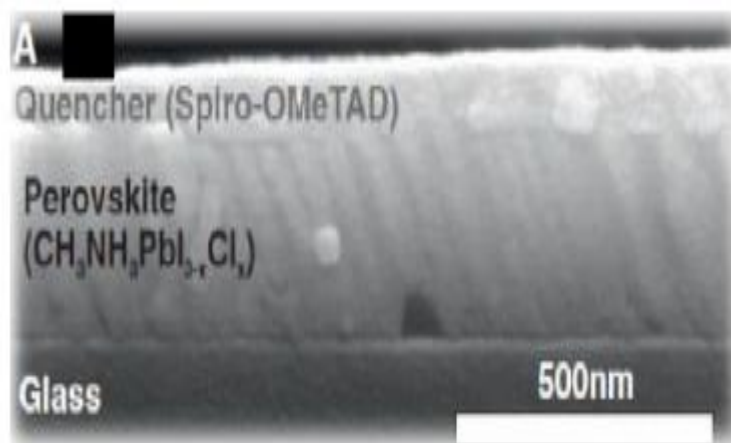


Figure I.20 : Image MEB de la structure de la cellule à base de pérovskite [30].

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, SpiroOMeTAD et PCBM. En utilisant ces mesures avec l'équation de diffusion des porteurs, ces chercheurs ont pu accéder

Chapitre I : Cellules solaires et matériaux pérovskites

aux résultats illustrés dans le tableau ci-dessus. 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 [31] et Eperon et ses collaborateurs [32]. 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.

Tableau I.2 : Les valeurs des constantes de diffusion (D) et des longueurs de diffusion (LD) des porteurs de charge [33].

| 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 |

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.4.1.4. Couches pérovskite dans les cellules solaires

I.4.1.4.1. Structures des cellules Photovoltaïques Pérovskites : mésoporeuse et planaire

Il existe différentes architectures de cellules solaires à base de Pérovskite. À ce jour, deux principales architectures sont étudiées : la méso poreuse et la planaire. Ces deux structures peuvent être de type N-I-P ou P-I-N.

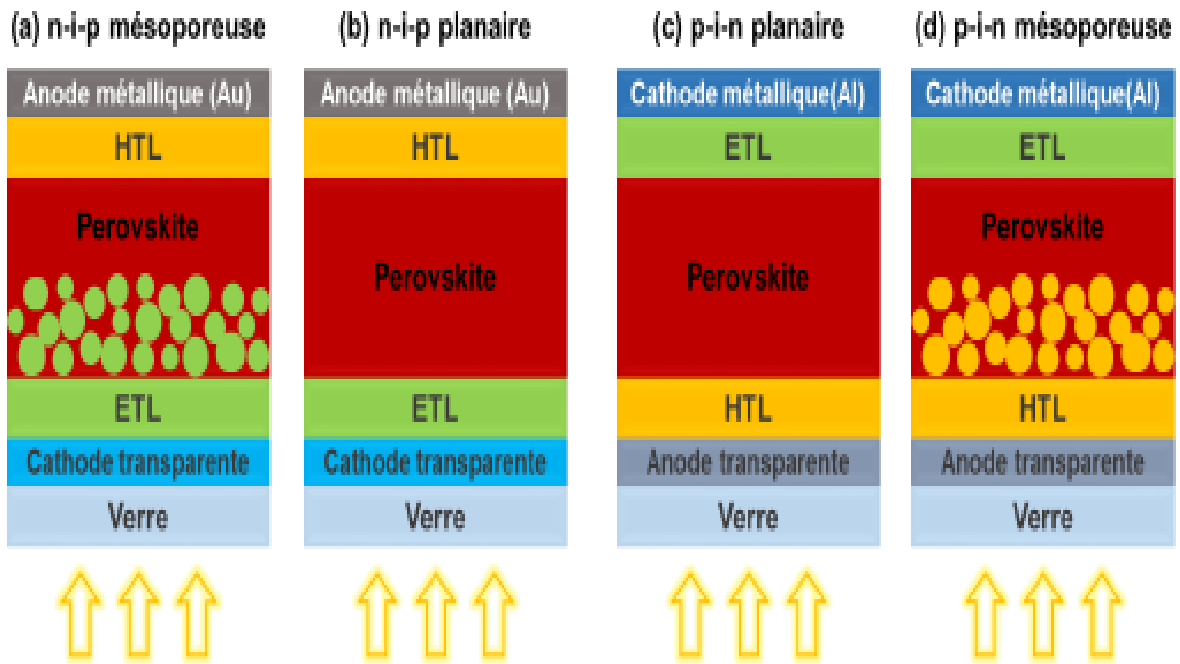


Figure I.21 : Structure des différentes architectures des cellules solaires Pérovskites : (a) Structure méso poreuse N-I-P, (b) structure planaire N-I-P, (c) structure planaire P-I-N, et (d) structures méso poreuse P-I-N.

La première cellule solaire à base de Pérovskite, rapportée par le groupe de Miyasaka, adoptait la même structure que les cellules à colorants, et utilisait un électrolyte liquide [34]. Depuis, cet électrolyte liquide a été remplacé par l'utilisation d'une couche d'oxyde métallique méso poreuse (TiO_2 et Al_2O_3) comme support pour le dépôt de Pérovskite. Cette configuration méso poreuse, illustrée à la Figure 8 (a), a permis l'obtention des premières cellules à rendements élevés. La morphologie de la pérovskite est dans ce cas principalement contrôlée par l'échafaudage méso poreux sous-jacent, ce qui rend le dépôt de pérovskite facile et reproductible [35] [36] [37].

Les principaux inconvénients de cette structure sont les faibles V_{oc} et la faible absorption de la lumière pour les longueurs d'onde supérieures à 700 nm [38]. De plus, le dépôt de la couche méso poreuse nécessite généralement un processus de recuit à haute température, ce qui est peu pratique pour la fabrication de dispositifs de grande surface sur des substrats flexibles. Par conséquent, en optimisant les interfaces et en contrôlant la croissance de la pérovskite, il a été possible de s'affranchir de la couche méso poreuse tout en obtenant des rendements élevés [39].

Des structures planaires, s'inspirant du photovoltaïque organique, ont ainsi été développées dans lesquelles la pérovskite est déposée entre deux couches semi-conducteurs une de type N dite couche de transport d'électrons (ETL), et une autre de type P dite couche de transport de trous (HTL). Ces structures planaires peuvent être classées en deux catégories : N-I-P directe ou P-I-N inverse, selon quelle couche de transport rencontre la lumière en premier. En raison des différences de traitement, l'architecture des dispositifs détermine le choix des matériaux de transport de charges

Chapitre I : Cellules solaires et matériaux pérovskites

(ETL et HTL) et de collecte (cathode et anode), les méthodes de préparation des matériaux correspondantes et, par conséquent, les performances des cellules.

I.4.1.5. Stabilité des cellules solaires Pérovskites

Pour être commercialisées sur le marché, les cellules solaires à base de pérovskite doivent présenter, en plus de leur rendement élevé, une longue durée de vie sur plusieurs années, ce qui n'a pas encore été atteint à l'heure actuelle. Les principales causes de dégradation des cellules solaires peuvent être liées à divers facteurs externes tels que l'humidité, l'oxygène, la température et l'illumination ainsi qu'à des facteurs intrinsèques internes tels que la migration des ions au sein des différentes couches et les réactions aux interfaces. Par conséquent, il est primordial de comprendre comment et pourquoi ces matériaux se dégradent pour définir les mécanismes de leur dégradation.

Une telle compréhension est primordiale pour améliorer la stabilité intrinsèque et extrinsèque des matériaux pour une fabrication de dispositifs plus stables.

Il faut noter que grâce aux travaux de recherche, la stabilité est largement améliorée depuis le début des travaux sur ces cellules, commençant par la MAPI et arrivant aux multi-cations. En 2011, les dispositifs perdaient environ 80% de l'efficacité initiale après 10 min de vieillissement [40]. En 2012, la stabilité a été remarquablement améliorée, passant de quelques minutes à plus de 500 heures en utilisant une architecture N-I-P avec une couche P à base de spiro-MeOTAD [40]. Dans cette partie, nous présentons les facteurs de dégradation des cellules à base de pérovskite vis-à-vis de l'humidité, la température et l'illumination, en décrivant les principaux mécanismes de dégradation illustrés dans la littérature. Nagalingam Rajamanickam et al [41] 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.

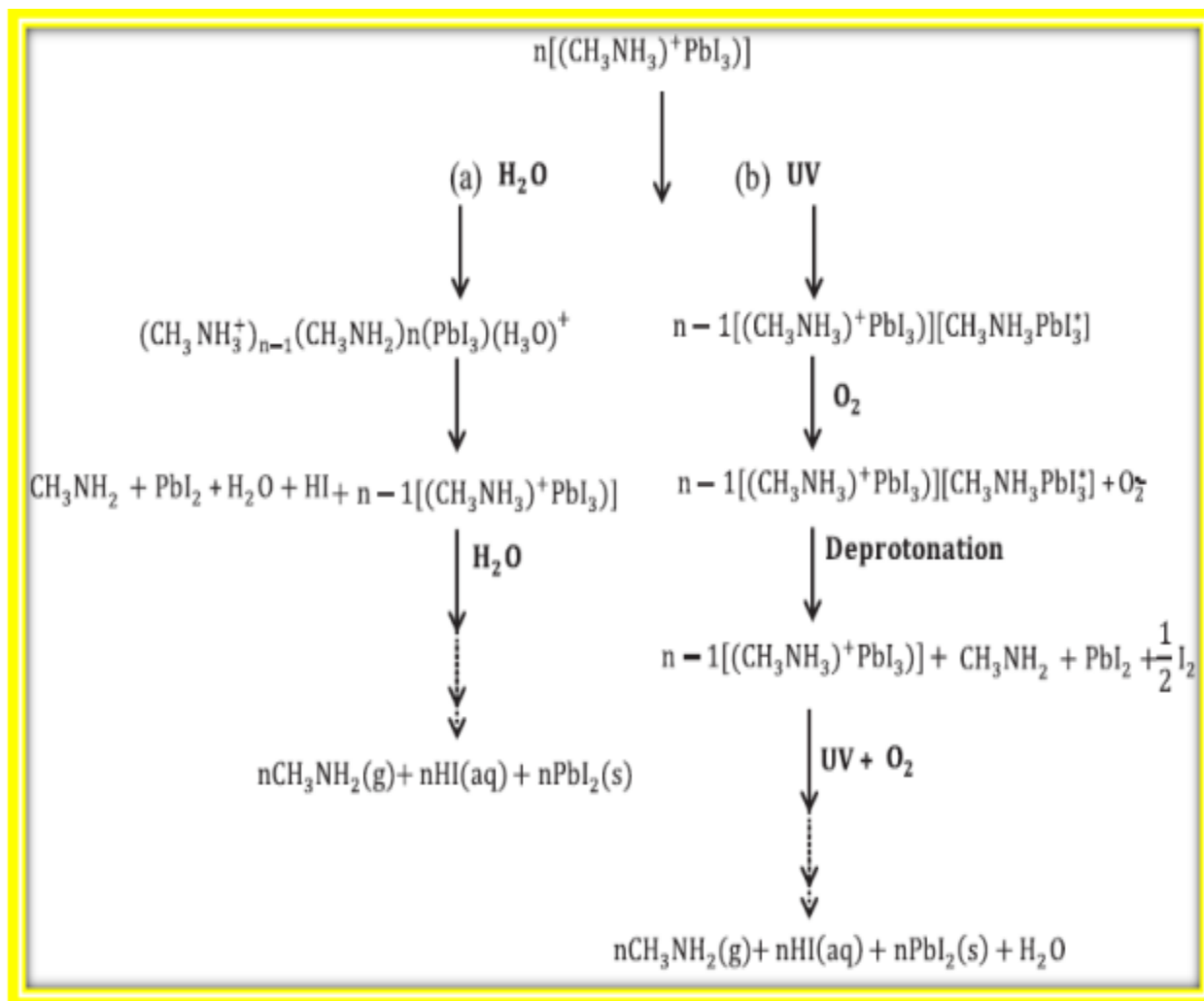


Figure I.22 : Réactions chimiques expliquant la décomposition [42].

CHAPITRE II :
TECHNIQUES DE
DEPOSITION ET DE
CARACTERISATION DES
COUCHES $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Chapitre II : Techniques de déposition et de caractérisation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

II.1. Introduction

Les couches minces de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ont été largement étudiées en raison de leur potentiel dans les cellules solaires photovoltaïques. Généralement, les propriétés des couches minces sont très sensibles, à la nature du substrat, aux techniques et conditions d'élaboration.

Dans cette optique, nous allons présenter dans ce chapitre les techniques de déposition qui ont été utilisées pour concevoir ces films ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Nous avons également présenté les différentes méthodes de calcul utilisées dans ce travail.

II.2. Technique de déposition sol-gel

La technique sol-gel (abréviation de solution gélification) consiste à élaborer un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante. C'est la polymérisation des précurseurs qui conduit à un réseau solide tridimensionnel stable. Le système est alors à l'état gel, une étape de séchage est ensuite nécessaire pour obtenir des couches minces de aérogel. Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification des couches donnant ainsi un matériau de bonne qualité. [43]

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques (recherche et industrie) comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux....

Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques. [44]

La technique de déposition sol-gel présente de nombreux avantages et inconvénients qu'on peut regrouper dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [45].

| Les avantages | Les inconvénients |
|--|--|
| Faible cote: car elle utilise des précurseurs abordables et des équipements simples | Sensibilité à l'humidité : sensible à l'humidité et peut être perturbée par les impuretés existantes dans l'air. |
| Contrôle précis de la composition | Faible résistance mécanique : peuvent avoir une faible résistance mécanique et être sensibles aux rayures et à l'usure. |
| Flexibilité | Temps de traitement long. |
| 1. Faible température de traitement | Toxicité des précurseurs (parfois). |

I.2.1. Technique de centrifugation (spin coating)

Le spin coating est une méthode couramment utilisée pour déposer des couches minces sur des substrats plats. Cette technique implique l'application d'une solution liquide sur le substrat en rotation rapide, ce qui permet une répartition relativement uniforme du matériau sur la surface du substrat.

Le spin coating est utilisé dans une variété d'applications, notamment dans la fabrication de dispositifs électroniques tels que les transistors et les circuits intégrés. Il est également utilisé dans la production de cellules solaires, de capteurs et d'autres dispositifs optoélectroniques.

Dans le procédé "spin coating" la solution est d'abord déposée sur le substrat, et le substrat est ensuite accéléré rapidement à la vitesse de rotation souhaitée, grâce à l'action de la force centrifuge, et l'excès est éjecté du bord du substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour la préparation des couches minces [46].

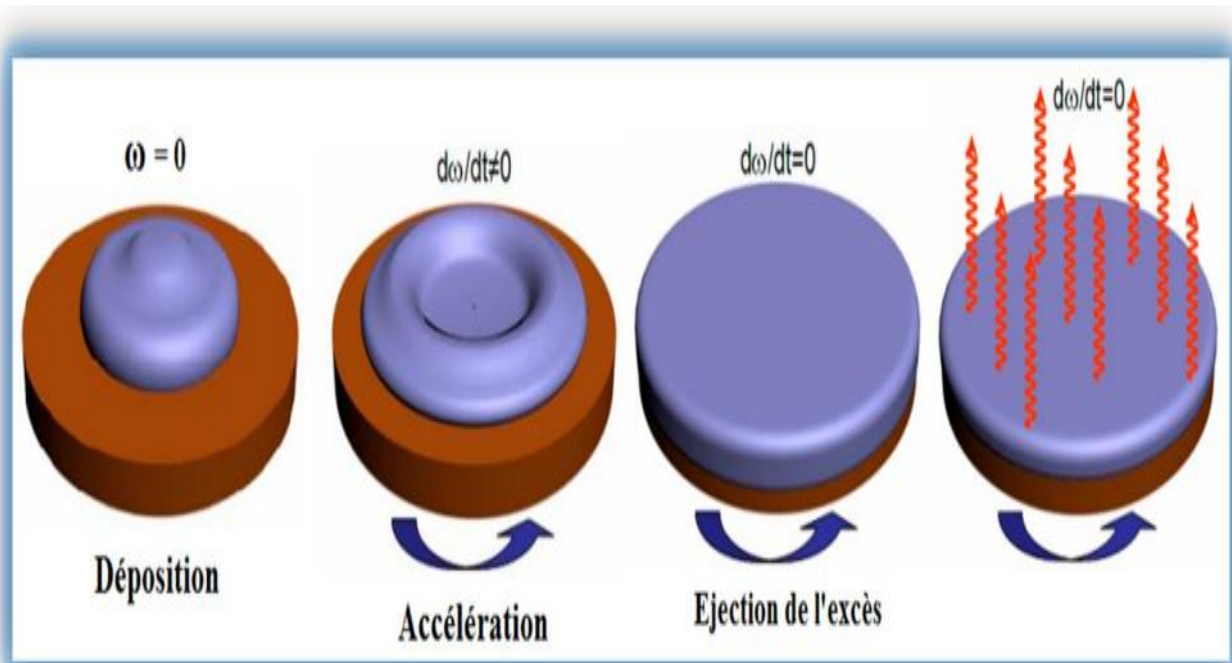


Figure II.1 : Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating [47].

II.2.2. Technique de trempage-retrait (Dip-coating)

Le dip -coating est une méthode de dépôt de couches minces qui implique l'immersion d'un substrat dans une solution liquide. Le substrat est ensuite retiré de la solution, généralement à une vitesse constante, ce qui permet au matériau de se déposer sur la surface du substrat.

Le dip-coating est largement utilisé dans la production de revêtements, de peintures et d'autres produits similaires. Il est également utilisé dans la production de films minces pour les applications optiques et électroniques [48].

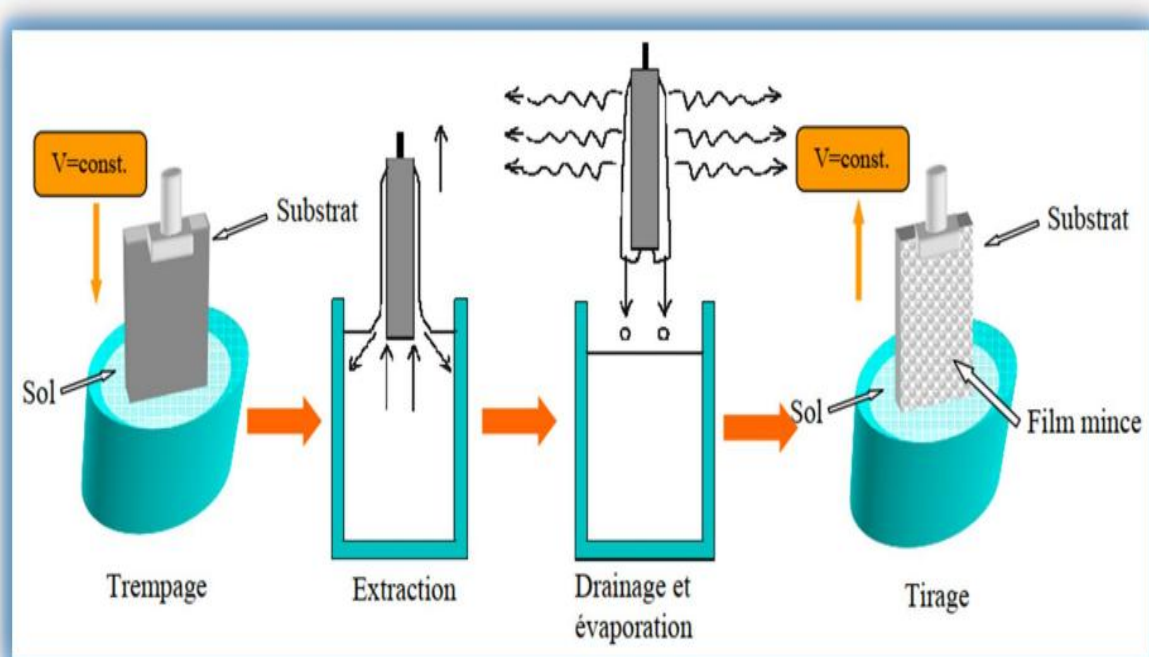


Figure II.2 : Détail des étapes du dip-coating : Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant [49].

II.3. Technique des caractérisations des films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

II.3.1. Caractérisation par microscope à force atomique (MFA)

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 [50].

- Mode attractif : Lorsque la distance r entre la pointe et la surface est grande (quelques dizaines nanomètres) par rapport à la distance d'équilibre r_0 .

Chapitre II : Techniques de déposition et de caractérisation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

- Mode répulsif : Lorsque la distance r est inférieure ou égale à la distance d'équilibre.

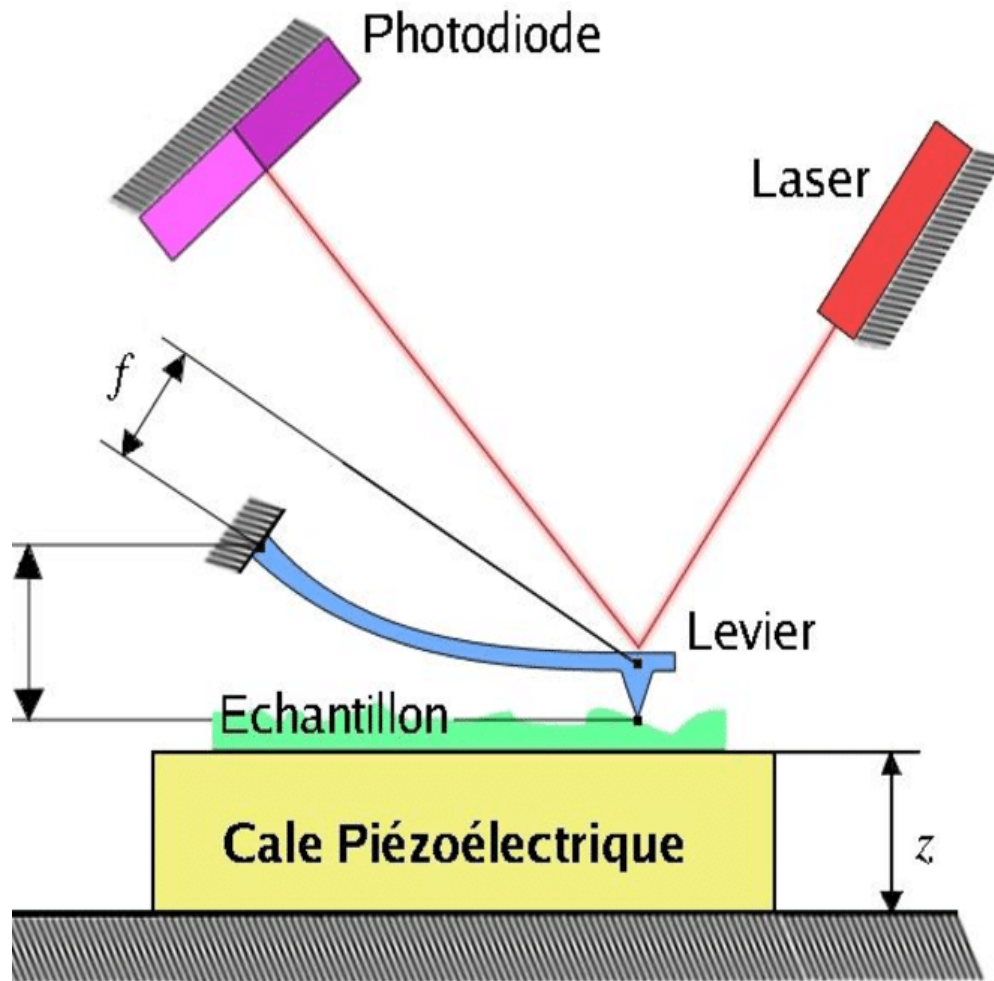


Figure II.3 : Schéma d'un appareil de microscope à force atomique [51].

II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une technique de mesure qui permet d'analyser la structure cristalline des matériaux.

Cette technique utilise la diffraction des rayons X sur les atomes du matériau pour déterminer la distance entre les plans atomiques et la disposition des atomes dans le cristal.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de haute énergie qui peuvent pénétrer dans les matériaux et interagir avec les électrons des atomes.

Lorsque les rayons X rencontrent un cristal, ils sont diffractés par les atomes du cristal, produisant ainsi un motif de diffraction qui peut être analysé pour déterminer la structure cristalline du matériau.

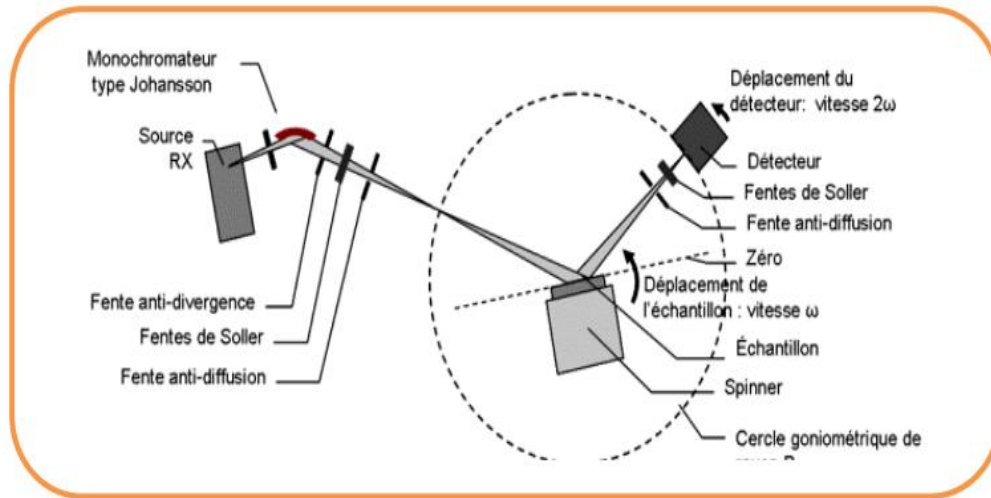


Figure II.4 : Schéma de principe du diffractomètre rasant de rayons X.

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 ;

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

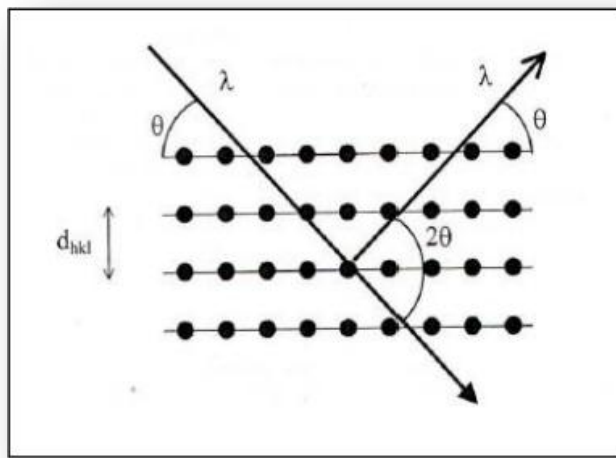


Figure II.5 : Famille de plans cristallins en condition de Diffraction de Bragg.

- **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 .

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

II.3.3. Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules.

Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [52].

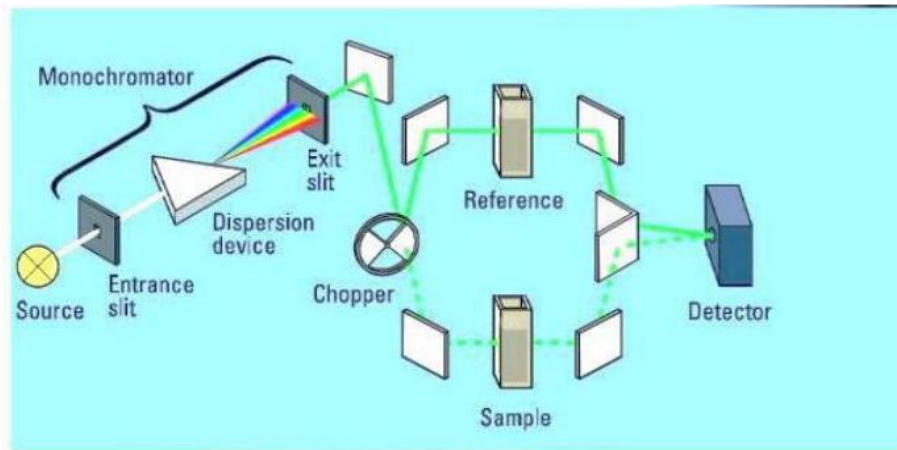


Figure II.6 : Schéma représentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible [53].

II.3.3.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un instrument utilisé pour mesurer la quantité de lumière absorbée par une substance. Le spectrophotomètre est largement utilisé dans les domaines de la chimie, de la biologie et de la physique pour mesurer la concentration de diverses substances dans une solution. Il est également utilisé pour étudier les réactions chimiques et biochimiques, ainsi que pour analyser les propriétés optiques des matériaux.

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continue d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Le spectrophotomètre est un outil précis et fiable pour mesurer la concentration de différentes substances dans une solution. Il est également facile à utiliser et ne nécessite pas beaucoup de temps pour effectuer une analyse.

En outre, le spectrophotomètre est capable de mesurer de très faibles concentrations de substances, ce qui le rend utile dans de nombreuses applications scientifiques. Il est également capable de mesurer la quantité de lumière absorbée à différentes longueurs d'onde, ce qui permet d'étudier les propriétés optiques des matériaux dans une plage de longueurs d'onde donnée. [54]

II.4.1.b. Détermination du coefficient d'absorption (α)

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α , en utilisant la relation de Bouguer Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [55] :

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \quad \text{II-3}$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption α est donné par l'éq. II. 4:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T(\%)} \right] \quad \text{II-4}$$

Où

d : est l'épaisseur du film ;

T : est la transmittance.

II.4.2.c. Estimation de la valeur du gap optique (la largeur de la bande interdite, Eg)

Le gap optique est la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité dans un matériau semi-conducteur. Cette différence d'énergie correspond à la largeur de la bande interdite, Eg.

La bande de valence est la bande d'énergie la plus haute qui contient des électrons liés aux atomes du matériau. La bande de conduction est la bande d'énergie la plus basse qui contient des électrons libres capables de conduire l'électricité.

La détermination du gap optique (ou l'énergie de band interdite) Eg est basée sur la relation de Tauc où Eg est relié au coefficient d'absorption α par l'équation II.5.

On note que le gap des matériaux pérovskites étudiés dans ce mémoire est direct. [56]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{II-5}$$

A : une constante ;

Eg (eV) : le gap optique ;

h ν (eV) : l'énergie d'un photo.

La valeur du gap optique est très importante dans de nombreuses applications, notamment dans la fabrication des dispositifs électroniques tels que les diodes et les transistors et les cellules solaires. Les diodes sont des composants électroniques qui permettent le passage du courant électrique dans une seule direction, tandis que les transistors sont des composants électroniques qui amplifient ou contrôlent le courant électrique.

Chapitre II : Techniques de déposition et de caractérisation des couches $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Les matériaux semi-conducteurs avec des gaps optiques plus petits sont souvent utilisés pour fabriquer des diodes, tandis que les matériaux semi-conducteurs avec des gaps optiques plus grands sont souvent utilisés pour fabriquer des transistors.

II.4.3.d. Estimation de la valeur de l'énergie d'Urbach (le désordre optique, E_U)

L'énergie d'Urbach (E_U) est une mesure importante pour caractériser les propriétés optiques des matériaux, en particulier ceux qui ont un désordre optique. Elle est liée à la distribution de l'état électronique dans la région interdite du matériau et peut être utilisée pour déterminer le taux de recombinaison des porteurs de charge.

L'énergie d'Urbach est comme l'énergie nécessaire pour que les électrons puissent passer de la bande de valence à la bande de conduction dans un matériau semi-conducteur avec un désordre optique.

Il existe plusieurs méthodes pour estimer l' E_U dans un matériau avec un désordre optique. L'une des méthodes les plus courantes consiste à mesurer la variation de l'absorption optique en fonction de l'énergie de photon incident. Cette méthode est appelée la méthode de la pente. La pente de la courbe d'absorption optique est directement proportionnelle à l' E_U du matériau, ainsi que le taux de recombinaison des porteurs de charge. Ces informations sont utiles pour comprendre les mécanismes de transport de charge dans les dispositifs électroniques tels que les cellules solaires et les diodes électroluminescentes.

D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption (α) est de la forme suivante (eq. II. 4) [57].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad \text{II-6}$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ (figure II. 3), on peut accéder à la détermination de la valeur d' E_U (eq. II. 5)

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \frac{h\nu}{E_U} \quad \text{II-7}$$

CHAPITRE III :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats et la discussion des différentes investigations faites sur la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborée par une méthode sol-gel à deux étapes consécutives spin-coating et dip-coating.

III.2. Rappel du protocole expérimental suivi pour la réalisation de la couche

La couche a été réalisée selon deux étapes ‘voir le schéma ci-dessus’ :

- Déposition de la couche PbI_2 par spin-coating sur un substrat en verre en utilisant la solution (PbI_2+DMF)
- Trempage de la couche PbI_2 dans la solution méthyle ammonium iodé ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}+$ isopropanol)

Chaque étape est suivie par un séchage à l’air ambiant à 70° pendant quelques minutes

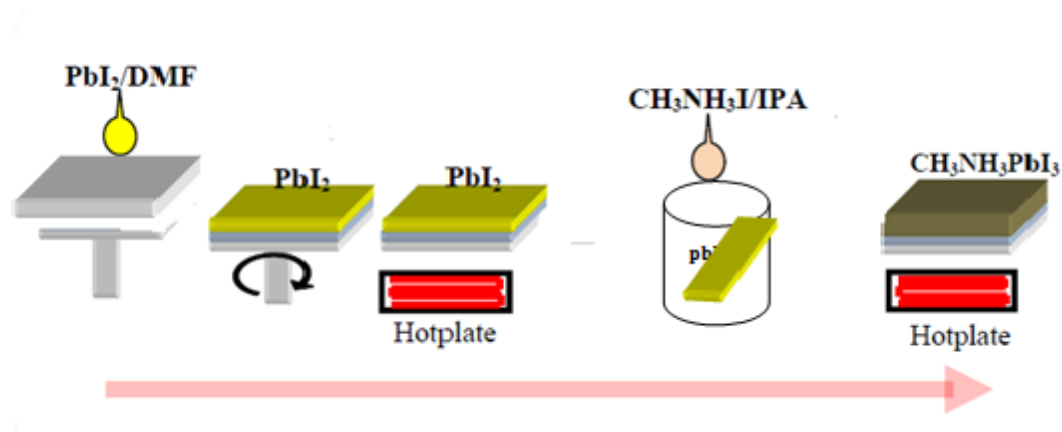


Figure III.1 : Schéma de déposition de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

III.3. Analyse de la surface par microscope à force atomique

La couche paraît à l’œil, sombre et uniforme. L’image de la surface du film obtenue par microscope à force atomique (MFA) est illustrée sur la figure III.2. Nous remarquons que la surface de la couche est rugueuse et irrégulière, ceci est dû à la méthode même d’élaboration. En effet, la répartition de la solution sur le substrat est incontrôlable durant le dépôt par les méthodes sol-gel (spin-coating ou dip-coating).

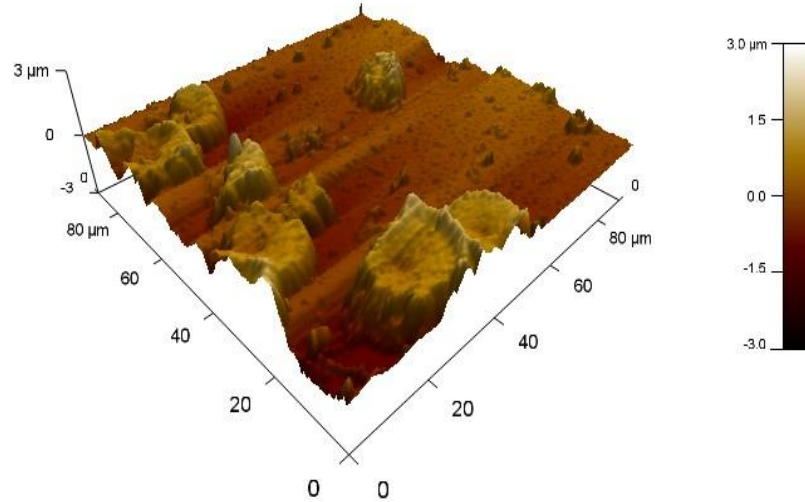


Figure III.2 : Image de la surface du film obtenue par MFA.

Vu que la surface de la couche n'est pas régulière, nous avons fait plusieurs mesures de l'épaisseur à des positions différentes puis nous avons pris la moyenne. L'épaisseur a été estimée à 1 μm .

III.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons rapporté, sur la figure III.3 le spectre de diffraction des rayons X de la couche. Nous avons remarqué l'émergence de nombreux pics relatifs à la phase pérovskite tétragonale du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [1- 5]. Les quatre pics de diffraction, les plus intenses sont positionnés aux angles de diffraction 2θ ; 14.28° , 28.43° , 31.81° et 40.47° indexés respectivement avec les plans 110, 220, 310 et 224. L'orientation privilégiée est selon le plan 110. Nous avons remarqué aussi l'apparition d'une autre phase ; la phase hexagonale du composé PbI_2 identifié par les pics situés aux angles de diffraction 2θ ; 12.81° , 38.75° et 52.28° [58]. Ceci suggère que la transformation du PbI_2 en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ n'était pas complète. Ce problème peut être surmonté par la prolongation du temps de l'émersion de la couche PbI_2 dans la solution du $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$.

Nous remarquons également que la largeur à mi-hauteur β des pics est très étroite Révélant la bonne cristallinité de la couche.

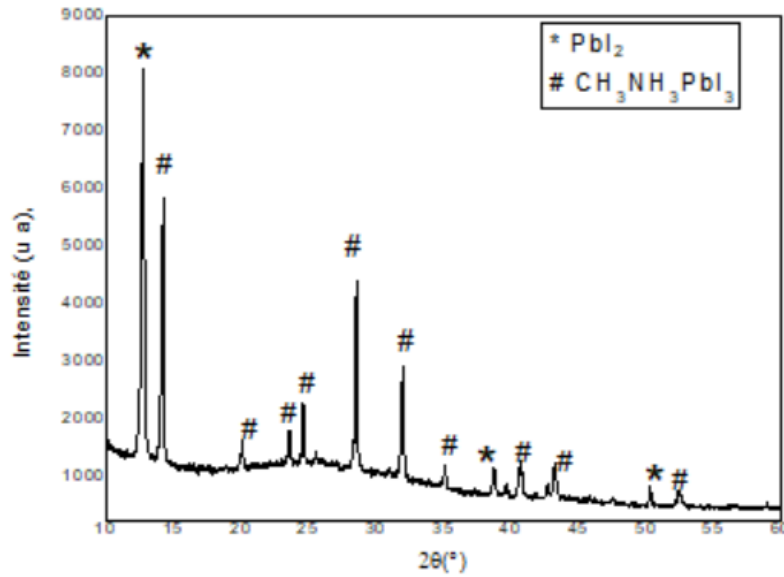


Figure III.3 : Spectre de DRX de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Nous avons exploité ce spectre pour calculer la déformation, la taille des cristallites et les paramètres de mailles.

- **Calcul des paramètres de maille**

Pour calculer les paramètres de maille a et c de la structure tétragonale, nous avons utilisé les équations II.1 et II.2. Les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau III.1 et elles sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. [59-60]

- **Détermination de la déformation et de la taille des cristallites**

Nous avons estimé la taille moyenne des cristallites (D) et la déformation (ϵ) en utilisant la méthode de Williamson-Hall exprimée par la relation III.1. [61]. Elles sont déduites à partir du tracé $f(4\sin\theta) = \beta \cos\theta$, où la déformation (ϵ) est la pente et la taille moyenne des cristallites (D) est déduite de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad \text{III-1}$$

λ : la longueur d'onde de la raie $\text{Cu K}\alpha$ (\AA) ;

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

θ : L'angle de diffraction ($^\circ$) ;

D : la taille des cristallites en (\AA).

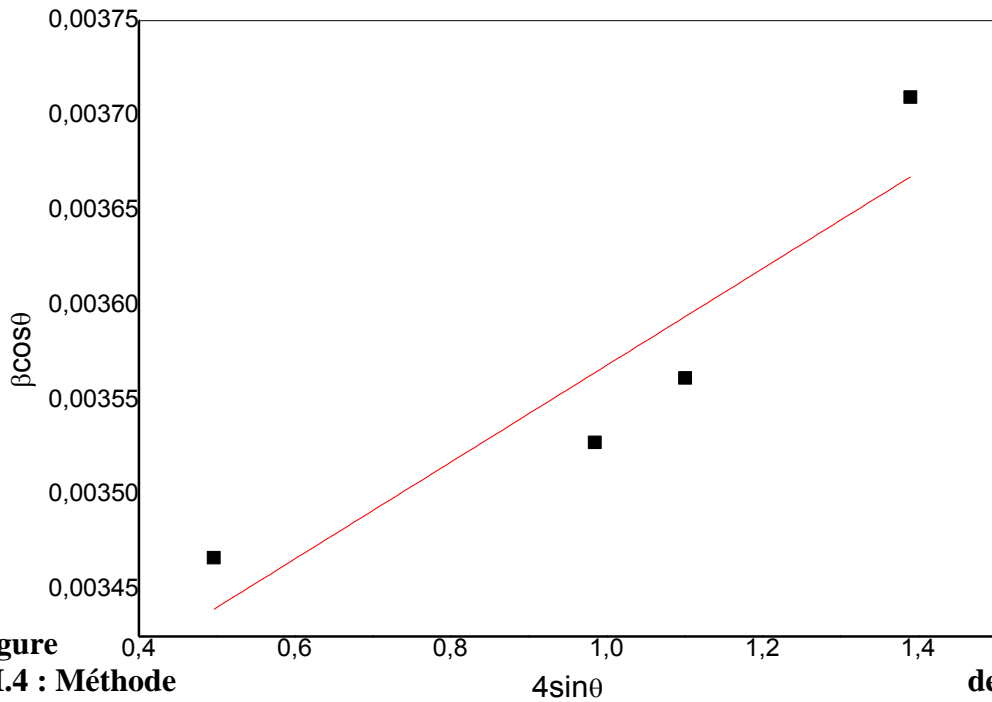


Figure III.4 : Méthode Williamson-Hall pour calculer la taille moyenne de cristallites et la déformation.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux calculés à partir du spectre DRX.

| a | c | ϵ | D (nm) |
|------|-------|----------------------|--------|
| 8.63 | 12.61 | $6.43 \cdot 10^{-5}$ | 40.76 |

III.5. Analyse optique

Le spectre de la transmittance de la couche est illustré sur la figure III.5. Nous remarquons que la transmittance est très faible avec deux seuils d'absorption, ce qui est en accord avec l'existence de deux phases révélée précédemment par l'analyse par DRX.

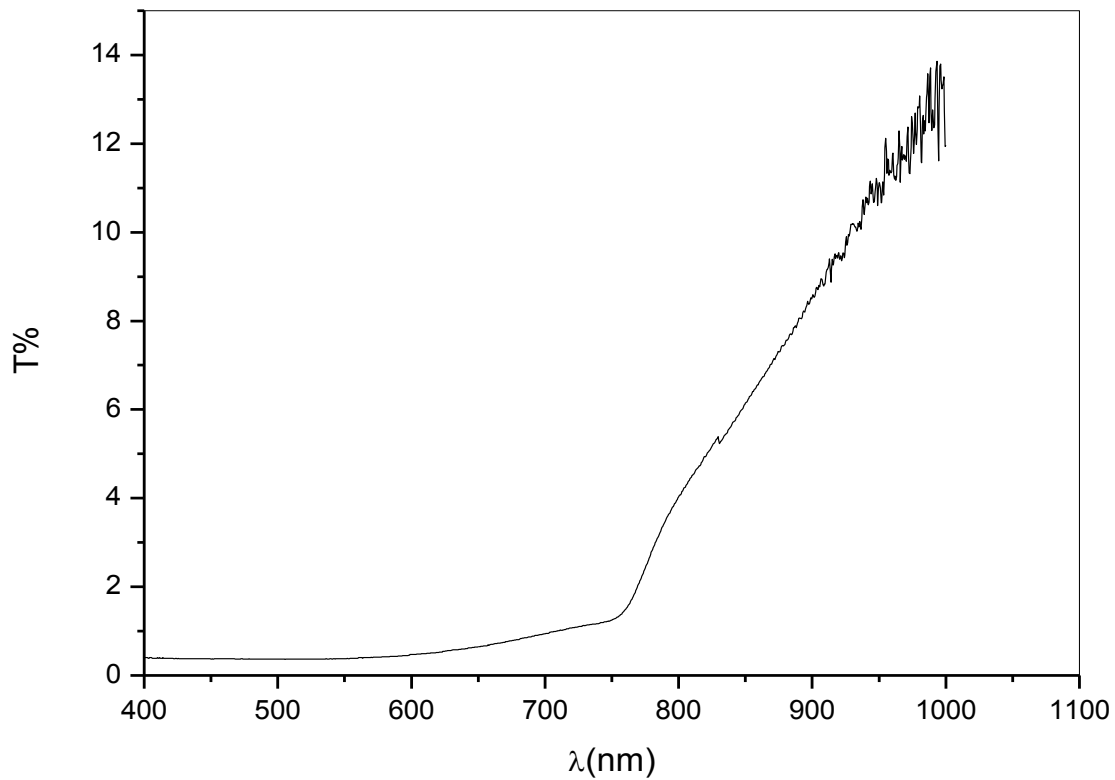


Figure III.5 : Spectres de la transmittance de la couche.

- **Calcul du coefficient d'absorption α**

La transmittance est utilisé dans la relation de Beer-Lambert pour calculer le coefficient d'absorption (voir la figure III.6).

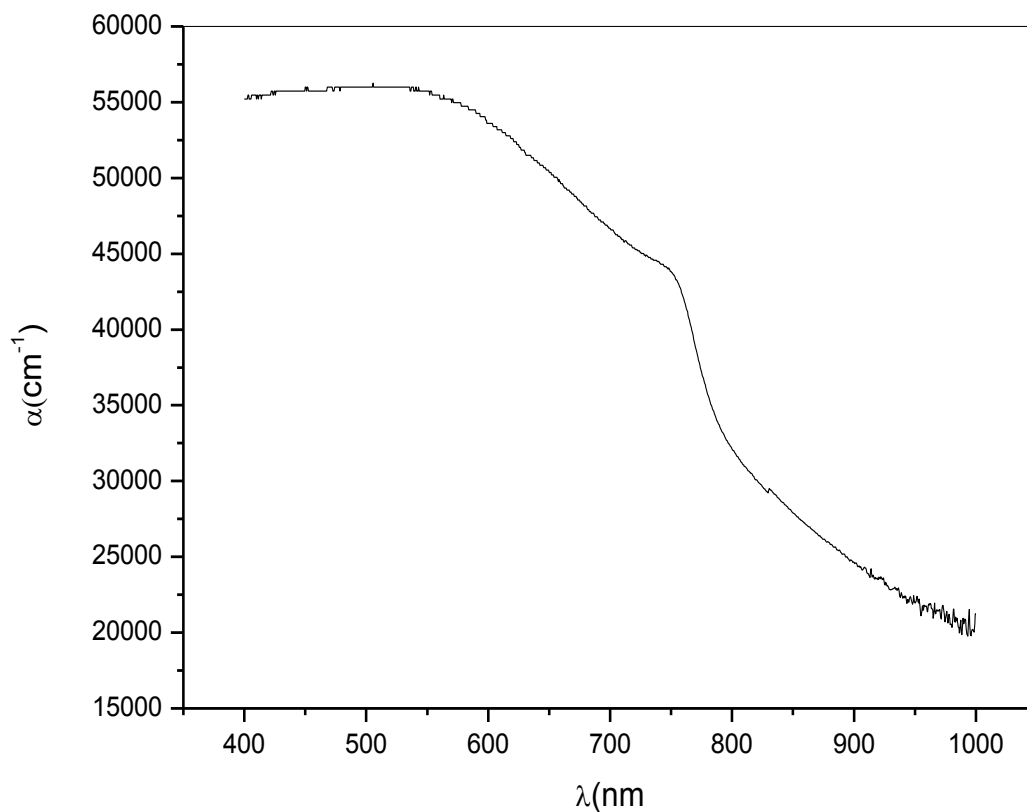


Figure III.6 : Spectre d'absorption.

Nous remarquons que le coefficient d'absorption est très élevé, il dépasse $5,5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$) dans le visible pour cette couche.

- **Calcul du gap optique et du désordre**

La méthode suivie pour déterminer le gap optique, basée sur la relation de Tau, est illustrée sur la figure III.7.

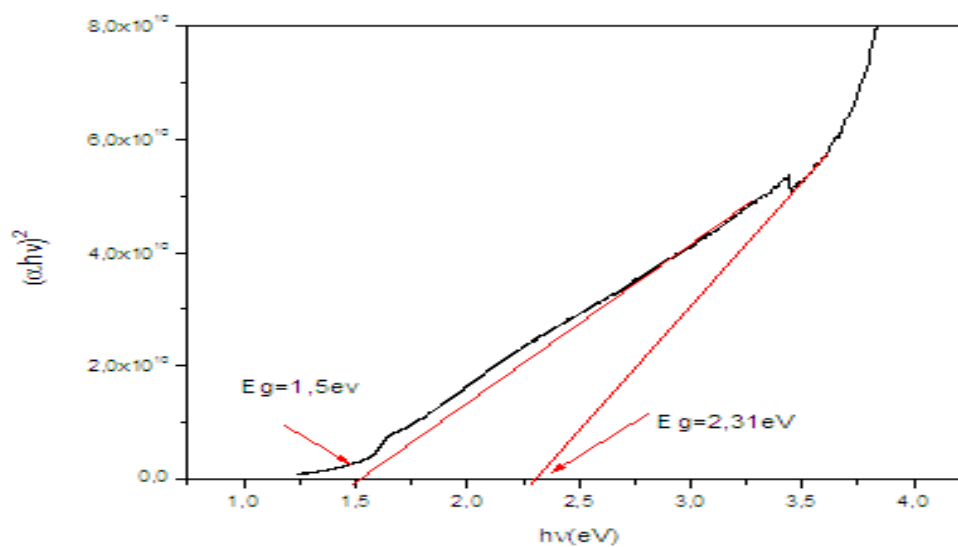


Figure III.7 : les gaps optiques des deux phases.

Les valeurs du gap trouvées sont respectivement 1.5 et 2.31 eV pour les composés $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et PbI_2 . Elles sont en parfait accord avec celles obtenues par d'autres chercheurs [62-63].

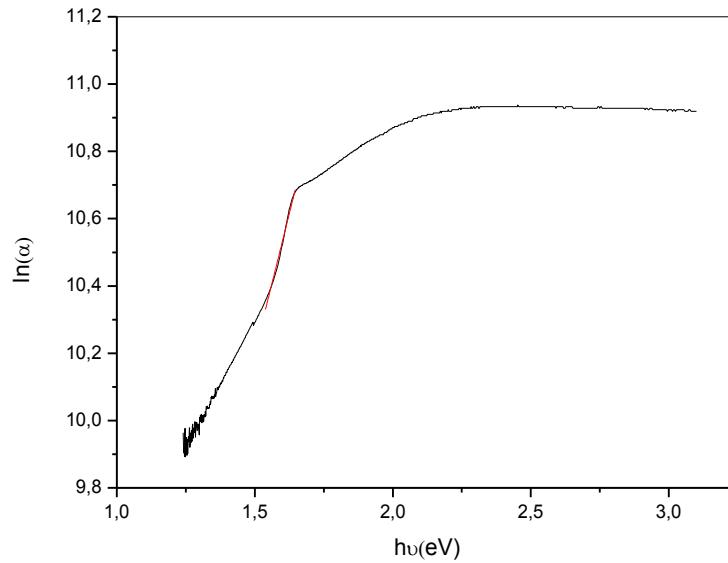


Figure III.8 : Calcul du désordre dans la couche.

Nous avons également calculé le désordre E_U en traçant la courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. Le désordre est l'inverse de la pente de la courbe, il est de l'ordre de 0.3 eV. Cette valeur nous renseigne sur les liaisons pendantes et les imperfections dans le film. Ce désordre induit généralement un rétrécissement du gap optique.

Ces propriétés structurales et optiques font de ce film d'excellent candidat pour les applications photovoltaïques.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés par la caractérisation des couches pérovskites hybrides organiques-inorganiques méthyle ammonium triode de plomb $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisées par des méthodes sol-gel en deux étapes : une première étape par spin-coating et la deuxième par dip-coating.

Pour étudier les propriétés de ces couches, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir ; le microscope à force atomique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-visible.

L'investigation par microscope à force atomique a montré que la surface du film réalisé est rugueuse.

Le spectre DRX du film réalisé a révélé l'apparition de deux phases. Une phase qui nous intéresse constituée de plusieurs pics et dont les plus intenses sont localisés aux angles de diffraction 2θ ; 14.28° , 28.43° , 31.81° et 40.47° correspondant respectivement aux plans 110, 220, 310 et 224. Ces pics confirment la formation de la structure pérovskite tétragonale du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Pour cette phase, nous avons calculé la taille moyenne D des cristallites et la déformation par la méthode de Williamson-Hall. Elles étaient respectivement 40.76 nm et 6.43×10^{-5} .

Nous avons également déterminé les paramètres de maille a et c . Les valeurs trouvées sont caractéristiques de cette phase. La deuxième phase est PbI_2 identifiée par les pics situés aux angles 12.81° , 38.75° et 52.28° .

L'investigation par spectroscopie UV-VIS a montré que la couche est très absorbante avec un coefficient d'absorption supérieur à $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible. L'énergie de gap et le désordre sont respectivement 1.5 eV et 0.3 eV calculés pour la phase pérovskite. Les caractéristiques structurelles et optiques du film sont en agreement avec la littérature.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des références

- [1]: D. M. Chapin *et al.*, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power”
- [2]: M. A. Green *et al.*, “Energy conversion approaches and materials for high-efficiency Photovoltaics,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 23–34, 2016, doi: 10.1038/nmat4676.
- [3]: *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [4]: « SCAPS manual most recent Marc Burgelman Koen Decock, Alex Niemegeers, Johan, Verschraegen, Stefaan Degraeve Version: 18-12-2020 ».
- [5] : S. M. Sze, K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edition, WILEY INTERSCIENCE, New Jersey, 2006.
- [6] : « KANOUN Ahmed-Ali "Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques "p237,2019».
- [7]: «A. Husainat, W. Ali, P. Cofie, J. Attia, et J. Fuller," Simulation and Analysis of Methylammonium Lead Iodide", vol. 7, no 2, p. 33, 2019»
- [8] : These de doctorat disponible sur le site <https://theses.hal.science/tel-02381224/document>
- [9]: K. Zhu, “Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 655–689, 2016, doi: 10.1039/C4CS00458B.
- [10]: Y. Zhao *et al.*, “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, no. 18, pp. 9412–9418, 2014, doi: 10.1021/jp502696w.
- [11]: H. S. Kim *et al.*, “High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile.
- [12]: H. Zhou *et al.*, “Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells,” 2014.
- [13]: TiO₂ nanorod and CH₃NH₃PbI₃ perovskite sensitizer,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 2412–2417, 2013, doi: 10.1021/nl400286w.
- [14]: Q. Jiang *et al.*, “SnO₂: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells,” *Small*, vol. 14, no. 31, p. 1801154, 2018, doi: 10.1002/smll.20180115.

- [15]: T. Bin Song *et al.*, “Perovskite solar cells: Film formation and properties,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 17, pp. 9032–9050, 2015, doi: 10.1039/c4ta05246c. vol. 136, pp. 54–80, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.037.
- [16]: J. H. Im *et al.*, “6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell,” *Nanoscale*, vol.3, no. 10, pp. 4088–4093, 2011, doi: 10.1039/c1nr10867k.
- [17]: H. S. Kim *et al.*, “Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film Mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%,” 2012
- [18] : Anne Labouret ,Pascal Cumunel ,Jean_paul Braun et Benjamin Farraggi «Cellules solaires Les Basses De L'énergie Photovoltaïque» ,5e Editions Techniques Et Scientifiques Fraincais,2010.
- [19]:http://fr.wikipedia.org/wiki/P%C3%A9rovskite_%28structure%29
- [20]: thèse de doctorat 2014 école polytechnique fédérale de lausanne « Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-InorganicSolarCells » Par Arianna MARCHIORO (sur pceplfth6221).
- [21]: Ziyong Cheng and Jun Lin “Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering” *CrystEngComm*, 2010, 12, 2646–2662
- [22]: 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- 564.
- [23]: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.
- [24]: Mitzi, D. B. “Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites.”*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1–12 (2000).
- [25]: Borriello, I., Cantele, G. &Ninno, D. “initio investigation of hybrid organicinorganicperovskites based on tin halides.” *Phys. Rev. B*77, 235214 (2008).
- [26]: Schulz, P. et al. “Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells.” *Energy Environ. Sci.* (2014).doi:10.1039/C4EE00168.
- [27]: Papavassiliou, G. C. “Three- and low-dimensional inorganic semiconductors.” *Prog.Solid State Ch.* 25, 125–270 (1997).
- [28]: thèse de doctorat d'école polytechnique fédérale de lausanne ‘Interfacial Charge Transfer Dynamics in Solid-State Hybrid Organic-InorganicSolarCells’Par Arianna

- MARCHIORO 2014. [29]: Qi Wang, Yuchuan Shao, Haipeng Xie, Lu Lyu, Xiaoliang Liu, Yongli Gao, and Jinsong Huang¹, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 105, 163508 (2014).
- [30]: Samuel D. Stranks,¹ 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 [33]: Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. *Nature* 501, 395–398 (2013).
- [31]: 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).
- [32]: 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).
- [33]: Hayk Khachatryan, Novel method for dry etching CH₃NH₃PbI₃ perovskite films utilizing atmospheric-hydrogen-plasma, *Materials Science in Semiconductor Processing* 75, 1–9, (2018).
- [34]: Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050–6051 (2009).
- [35]: <https://www.hisour.com/fr/perovskitic-photovoltaic-cell-39678/>
- [36]: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaique>
- [37] : Etude de la performance des pérovskites dans la conversion photovoltaïque 2014/2015 Ben Groun Ilyas Attalah Ammar Master Télécommunications avancées
- [38] : F. Collignon, *Cahier technologique Sol-Gel* (2008).
- [39] : Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel.
- [40]: X. Zhu, Y. Cong and W. Yang, *J. Membr. Sci.* ;38 (2006) 283.
- [41]: T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* ; E187 (2009) 156.
- [42]: Q. Liao, Y. J. Wang, Y. Chen, and H. H. Wang, *Chin. J. Chem. Eng.* 24(2016) 339.
- [43]: D. Xu, F. F. Dong, Y. B. Chen, B. T. Zhao, S. M. Liu, M. O. Tade, and Z. P. Shao, *J. Membrane Sci.* 455, 75(2014).
- [44] : Sylvain Tricot « Comparaison des procédés d’ablation par faisceau laser et par faisceau d’électrons pour la croissance de couches minces », Thèse de Doctorat, université d’Orléans, (2008).
- [45]: A. Mukherjee, P. Mitra, *Journal of Physical sciences* 16 (2012) 171.
- [46]: C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram.*

Soc. Japan, 99 (1991) 862

[47] : A. Goktas, I. H. Mutlu, Sol-Gel Sci Technol 69 (2014) 120.

[48] : GHAZZAL Mohamed Nawfal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂. Université Paul Verlaine de Metz, Doctorat, 25 Mars 2008.p59

[49] : Guide des schémas des appareils microscopiques
:<https://www.researchgate.net/figure/5-Schema-dun-appareil-de-microscope-a-force-atomique>

[50] : 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).

[51] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra (2012).

[52] : 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).

[53] : These de doctorat disponible sur le site
<https://www.slideshare.net/mizgeenmohammad/uvvisible-spectroscopy>

[54] : S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de Magister, Université Constantine 1, Algérie, 2010.

[55] : M. Sima, E. Vasileb and Ma. Sima, Materials Research Bulletin 89 (2017) 89-96

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

[57]: Jin HyuckHeo, 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

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

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

[60]: 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.

[61]: J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yana and S. Yang, Nanoscale

5(2013)3245

[62]: Itidal Belaidi, Fatima Khelfaoui, Nadhir Attaf, Assia Azzizi, and Mohammed Salah Aida, 'Solvent and Spinning Speed Effects on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films Deposited by Spin Coating' *Phys. Status Solidi A* 2019, 1900340

[63] : 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.

RESUME

Résumé :

L'objectif de ce travail est la caractérisation des couches minces pérovskites, hybrides organiques-inorganiques méthyle ammonium triode de plomb déposée par une méthode sol-gel à deux étapes consécutives spin-coating et dip-coating.

La caractérisation structurale par DRX des films élaborés a confirmé la structure pérovskite tétragonale du composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ avec une orientation privilégiée selon le plan (110) avec l'existence d'une deuxième phase ; hexagonale du PbI_2 . Le microscope à force atomique a montré que les surfaces des films réalisées sont rugueuses.

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} .

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

Abstract:

The objective of this work is the characterization of perovskite thin films, organic-inorganic hybrids methyl ammonium lead triode deposited by a sol-gel method with two consecutive spin-coating and dip-coating steps. Structural characterization by XRD of the elaborated films confirmed the tetragonal perovskite structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ with a privileged orientation according to the (110) plane with the existence of a second phase; hexagonal of PbI_2 . The atomic force microscope showed that the surfaces of the films produced are rough. UV-visible spectroscopy showed that the deposited $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films have good optical properties suitable for photovoltaic conversion; a gap energy around 1.5eV and an absorption coefficient of 5.10^4cm^{-1} .

Keywords: Thin films- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -spin-coating – dip-coating-solar cells.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو توصيف الأغشية الرقيقة من البيروفسكايت ، الهجين العضوي وغير العضوي ، ميثيل أمونيوم الرصاص ثلاثي اليود المترسبه بطريقة سول-جل بخطوتين متتاليتين للطلاء باللف والغطس .

أكد التوصيف الإنشائي بواسطة XRD للطبقات المنجزه بنية البيروفسكايت رباعي الزوايا لمركب $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ مع اتجاه مفضل وفقاً للمستوى (110) مع وجود بنيه ثنائية ؛ سداسية من PbI_2 . أظهر مجهر القوة الذرية أن أسطح الطبقات المنتجة خشنة . أظهر التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن الطبقات $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ المودعة لها خصائص بصرية جيدة مناسبة للتحويل الكهروضوئي ؛ فجوة طاقة حوالي 1.5 فولت ومعامل امتصاص 5.10^4 سم⁻¹ .

الكلمات المفتاحية: للطبقات الرقيقة - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - تغليف بالدوران والغطس - الخلايا الشمسية.