



MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE Abbès LAGHROUR DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCE ET DE LA TECHNOLOGIE
Département Science de la matière



Mémoire de fin d'études

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

Spécialité : Physique

Option : Physiques des matériaux

*Réalisation et étude d'une hétérojonction
Pérovskite $CH_3NH_3PbI_3/Si$*

Réalisée par :

- MELKIA DALEL
- MANSOURI ASMA

Dirigé par : **Dr. Khelfaoui Fatima**

Membres de jury :

- **Dr. Mellal Saida**
- **Dr. S. Khemissi** M.C.A Examineur

Année universitaire 2018-2019



Remerciement

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

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire « **Equipe nanomatériaux pour l'énergie et l'environnement U R P M A, Université frères***

Mentouri Constantine »

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur **M^{me} F.Khelfaoui** qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

*Nous remercions s'adresse à **Mlle B. ITIDEL** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.*

Nous souhaitons adresser un remerciement spécial aux membres du jury

***M^{me} S .Mellal** et **Mr S .Khemissi** qui*

nous ont fait l'honneur de juger notre travail et d'accepter de participer à notre soutenance.

Un grand merci à l'ensemble des enseignants qui nous ont suivis durant notre cycle d'études.

Nous tient à exprimer notre gratitude à toutes les personnes aidez-nous à élaborer ce présent travail.



Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mon marié

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce travail M.ABDELKARIM

A mes très chers frères

ABDELJALIL et sa femme N.FATMA

et

ABDELBASET

A mes belles sœurs

HANIFA

SABAH et son mari NABILE

FOUZIA et son mari BENANI

SOUAD et son mari KHLED

Sans oublier

AYA « YOUTA » et DOUDOU & NIZAR et ANNES

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite

MELKIA Dalel



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui ont sacrifié pour moi

A mes chères sœurs et frères, en particulier à mon petit

frère samir et mon neveu Ghayeth

A tout ma chère famille

A mes amis et mes collègues dans l'étude et l'éducation
et aussi mes chers professeurs.

MANSOURI ASMA

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art des matériaux pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et silicium monocristallin	
Introduction.....	3
I.1. Première partie : matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et silicium monocristallin.....	3
I.1.1. Couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	3
I.1.1.1. Aperçu historique sur les matériaux pérovskites	3
I.1.1.2 structure du MAPbI_3	4
I.1.1.3 Propriétés optiques.....	7
I.1.1.4 Propriétés électriques et photovoltaïques.....	7
• Type de porteurs.....	7
• Mobilité.....	7
• Longueur de diffusion.....	8
I.1.1.5 Techniques d'élaboration des couches hybrides organiques-inorganiques.....	8
I.1.1.5.1. Procédés sol-gel.....	8
• Méthode de trempage ou "Dip coating"	9
• Méthode de tournette ou "Spin coating"	9
I.1.1.6. Avantages et Inconvénients des pérovskites organiques-inorganiques	10
• a avantages	10
• Inconvénients	10
I.1.2.Le Silicium monocristallin.....	11
I.1.2.1structure cristallographique du silicium monocristallin.....	11
I.1.2.2.Les propriétés électriques de silicium monocristallin	12
• Le dopage de silicium monocristallin	12
I.1.2.3.Les propriétés optiques du silicium monocristallin	13
I.1.2.4.Elaboration du silicium monocristallin par la méthode de Czochralski« CZ ».....	14

I.1.2.5. Application	16
I.1.2.6. Inconvénients du silicium monocristallin.....	16
I.2. Deuxième partie : l'hétérojonction	16
I.2.1. Définition.....	16
I.2. 2. L'intérêt d 'hétérojonction	16
I.2. 3.Les types d 'hétérojonction	17
I.2. 3.1.Hétérojonction anisotype.....	17
I.2. 3.1.1Mécanisme de passage le courant	18
• Modèle d'Anderson	18
• Modèle de Rediker:	18
• Modèle de Dolega	18
I.2. 3.2.Hétérojonction isotype.....	19
I.2.4 .matériaux classiques utilisés.....	20
I.2. 5.Caractéristique courant-tension (I-V)	20
I.2. 5.1 .Paramètres électriques de l'hétérojonction	22
• Le facteur d'idéalité η	22
• Le courant de saturation I_s	22
• La résistance série R_s :	23
• La hauteur de barrière ϕ_b	23
I.2. 6.La capacité (C-V)	23
I.2. 7.Applications des hétérojonctions.....	24

Chapitre II : Réalisation de l'hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ et techniques de caractérisation.

Introduction.....	25
II.1. Réalisation de l'hétérojonction.	26
II.1.1.Elaboration des couches minces pérovskites de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	26
II.1.1.1.Préparation chimique de la poudre cristallisée d'iodure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$).	26

II.1.1. 2. Préparation de la solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	27
II.1.1. 3. Dépôt de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	27
a). Nettoyage de substrat	28
b). Déposition de la couche par la technique spin-coating.	28
II.1.2. Métallisation de l'hétérojonction.....	29
II.2. Les Techniques d'analyse de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	30
II. 2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.	30
II.2.1.1. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	33
II.2.1.2. Détermination la Taille moyenne des cristallites et la contrainte	34
II.2.2 Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage.....	34
II.2.3. Mesure l'épaisseur de la couche par profil -mètre.....	35
II.2.4. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-visible	36
II.2.4.1. Le Coefficient d'absorption	37
II.2.4.2. Mesure le gap optique E_g	38
II.3. Caractérisation de hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$	38
II.3.1. Mesure des caractéristiques I (V)	39
II.3.2. Mesure des caractéristiques C(V)	39

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction	41
III.1. Caractérisation de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	41
III.1.1. caractérisation structural par DRX.....	41
III.1.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	43
III.1.3. Mesure l'épaisseur de la couche.....	44
III.1.4. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-visible.....	44
• Spectre de la transmittance	44
III.2. Caractérisation électrique de l'hétérojonction réalisée.....	46
III.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V)	46
III.2.1.2. Résistance série	48

III.2.1.3.barrière de potentiel.....	49
III.2.2.Caractéristique C (V) de l'hétérojonction	51
Conclusion générale.....	53
Bibliographies	54
Résumé	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	(a) Photo de Lev Perovski (b) Structure cristalline de la pérovskite, projetée sur le plan (a, b). Rouge : Ti, vert : Ca, bleu : O	4
Figure I.2	Structure cubique de la pérovskite (A : vert, B : gris et X : violet)	4
Figure I.3	Structure cristalline de pérovskite organique-inorganique	5
Figure I.4	Spectre de diffraction RX d'une poudre de MAPbI ₃ a température ambiante	6
Figure I.5	Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange	6
Figure I.6	Etapes de dépôt par dip coating	9
Figure I.7	Schéma illustratif du dépôt par spin coating	10
Figure I.8	Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant	12
Figure I.9	Structure de bandes du silicium monocristallin	13
Figure I.10	coefficient de réflexion R et d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde	14
Figure I.11	Technique Czochralski pour la fabrication de Si monocristallin	15
Figure I.12	Lingots de silicium monocristallin	15
Figure I.13	Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype : a) Avant contact et b) Après contact	18
Figure I.14	Mécanismes du passage du courant	19
Figure I.15	Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype : a) Avant contact et b) Après contact	20
Figure I.16	La caractéristique I(V) d'une hétérojonction	21
Figure I.17	La caractéristique I(V) d'une hétérojonction anisotype	21
Figure II.1	substrat au silicium monocristallin utilisé dans ce travail	25
Figure II.2	Evaporation de la solution dans un évaporateur rotatif	26
Figure II.3	Photographie de (a) : Iodure de plomb (PbI ₂) jeune et Iodure de méthyl ammonium (CH ₃ NH ₃ I) blanc et (b) :La solution (CH ₃ NH ₃ PbI ₃) préparé	27
Figure II.4	Appareil spin-coating utilisé dans ce travail	29
Figure II.5	L'hétérojonction métallisée (a) : face arrière, (b) : face avant	29

Figure II.6	Pulvérisateur cathodique DC utilisé dans ce travail	30
Figure II.7	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	31
Figure II.8	Diffractomètre de marque type Philips X' Pert	32
Figure II.9	Schéma d'un diffractomètre à compteur	33
Figure II.10	Schéma représente les différents pics de diffraction RX de $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$	33
Figure II.11	Photo de microscope électronique à balayage utilisé	35
Figure II.12	Profil-mètre utilisé pour la mesure de l'épaisseur de la couche.....35	35
Figure II.13	Spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux (Shimadzu 3100S)	36
Figure II.14	Schéma représentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible	37
Figure II.15	<i>Détermination du gap optique par l'extrapolation, à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour une couche mince pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$</i>	38
Figure II.16	Traceur de courbe utilisé dans le présent travail	39
Figure II.17	C(V)-mètre utilisé dans le présent travail	40
Figure III.1	Spectre DRX de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée	41
Figure III.2	Méthode de Hall-Williamson appliquée pour estimer D et ϵ	42
Figure III.3	Images MEB du film réalisé; a) sur du verre et b) sur du silicium	43
Figure III.4	Spectre de la transmittance de la couche pérovskite réalisée	44
Figure III.5	Coefficient d'absorption de la couche pérovskite réalisée	45
Figure III.6	Spectre de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$	46
Figure III.7	Caractéristique I-V visualisée sur le traceur de courbe	47
Figure III.8	Caractéristique I-V de l'hétérojonction à température ambiante	47
Figure III.9	Trace de $\ln I$ en fonction de la tension V.....48	48
Figure III.10	Caractéristiques I-V à différentes températures	49
Figure III.11	Tracé de $\ln I_s$ en fonction de la tension V	50
Figure III.12	Caractéristique C(V) de la structure réalisée	51
Figure III.13	Caractéristique $(1/C^2)$ (V) de la structure réalisée	52

Liste des tableaux:

Tableau I.1	Les valeurs des constantes de diffusion (D) et des longueurs de diffusion(LD) des porteurs de charge	8
Tableau III.1	Paramètres caractérisant la structure de la couche CH ³ NH ₃ PbI ₃ réalisée	43
Tableau III.2	Variation des paramètres Rs, Is et n en fonction de la température	50

LISTE DES SYMBOLES :

Symbole	Définition	Unité
D	constantes de diffusion	(cm ² s ⁻¹)
LD	des longueurs de diffusion	(nm)
E _g	L' énergie de gap d' un matériau semi-conducteur.	(ev)
λ	Longueur d'onde	(nm)
R	coefficient de réflexion	
α	coefficient d'absorption	(cm ⁻¹)
σ	La conductivité	(S.m ⁻¹)
X1 et X2	affinités électroniques du semi-conducteur	(ev)
φ _{S1} et φ _{S2}	Travail de sortie du semi-conducteur	(ev)
E _{Fn}	niveau de Fermi dans la bande de conduction	(ev)
E _{Fp}	niveau de Fermi dans la bande de valence	(ev)
I _s	. Courant de saturation	(A)
q	Valeur absolue de la charge de l'électron(q=1,6.10 ⁻¹⁹ c)	(C)
K	Constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
V	Tension appliquée	(v)
η	Facteur d'idéalité	
R _s	Résistance série	(Ω)
φ _b	La hauteur de barrière	(ev)
A*	Constante de Richardson de l'émission thermoïonique	(A.m ² .k ⁻²)
C	La capacité	(nF))
Na ₁ et Nd ₂	respectivement les dopages des couches 1 (type p) et 2 (type n) de l'hétérojonction.	(cm ⁻³)

LISTE DES SYMBOLES :

ϵ	Permittivité électrique du semi-conducteur.	(F/ m)
S	l'aire de la jonction	(cm ²)
V _d	le potentiel de diffusion	(V)
V _a	tension appliquée	(V)
T	Température	(°C)
hkl	famille de plans	
d _(hkl)	La distance inter-réticulaire	
θ	angle d'incidence des rayons X	(rad)
n	ordre de la réfraction	
D	La Taille moyenne des cristallites	(nm)
β	Largeur à mi-hauteur	(rad)
ϵ	la contrainte	
d	l'épaisseur du couche	(nm)
T	la transmittance	(%)
a,b,c	Les paramètres de maille	(Å)

Introduction générale :

En 1951, William Shockley a proposé d'utiliser une hétérojonction abrupte comme injecteur base-émetteur efficace dans un transistor bipolaire [1]. La même année, Gubanov a publié un article théorique sur les hétérojonctions [2]. Depuis, les hétérojonctions ont été beaucoup étudiées, et de nombreuses applications existant fréquemment avec des homojonctions, ont pu être perfectionnées ou être opérationnelles à température ambiante. Nous citerons surtout des diodes électroluminescentes, des lasers, des photodétecteurs, des cellules solaires, des détecteurs à gaz, des émetteurs infra-rouges etc.

L'intérêt principal [3] de l'hétérojonction et de modifier l'énergie des bandes et par conséquent, de favoriser la mobilité des porteurs de charges, permettant ainsi une amélioration des performances des dispositifs. On distingue deux grands types d'hétérostructures constituées de deux matériaux différents: le contact métal/semi-conducteur la jonction formée par deux semi-conducteurs différents.

Avec le progrès de la technologie des couches minces, un large éventail de matériaux semi-conducteurs a été utilisé pour étudier leurs efficacités dans la réalisation des hétérojonctions.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés par la réalisation et l'étude d'une hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$.

En effet, les matériaux pérovskites hybrides organiques-inorganiques ont surgi depuis peu de temps dans le monde photovoltaïque .

La pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ présente des propriétés structurales, optiques et électroniques particulières garant un grand succès dans ce domaine: un gap optique situé autour de 1.5 eV qui permet une bonne collection des longueurs d'onde du spectre solaire, un coefficient d'absorption comparable à celui du silicium dans le visible, une énergie de liaison des excitons faible qui permet une séparation facile des charges à température ambiante, de bonnes propriétés de transport : longueurs de diffusion importantes, aussi grandes pour les électrons que pour les trous. De plus, la flexibilité chimique de ces pérovskites hybrides permet d'obtenir ces matériaux en couches minces en utilisant des techniques simples et à bas prix.

Ce mémoire est organisé comme suit: en plus de cette introduction, il est composé de trois chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre comporte deux parties. Une première partie consacrée à la présentation des matériaux utilisés pour réaliser l'hétérojonction, la pérovskite méthylammonium triode de plomb ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) et le silicium monocristallin. La deuxième partie est dédiée à la présentation des notions fondamentales d'une hétérojonction.

Le second chapitre est réservé à la présentation du protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'hétérojonction et les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser la couche mince et l'hétérojonction.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats obtenus durant ce travail et la discussion.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume tous les résultats de ce travail.

Introduction:

Ce premier chapitre est un résumé bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail ; il est divisé en deux parties :

La première a pour objectif de décrire d'une manière détaillée la structure du matériau pérovskite hybride organique inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ suivi par une étude bibliographique approfondie sur ses propriétés optiques et électriques. Ensuite, nous présentons la méthode d'élaboration de ce matériau (méthode de trempage ou "Dip coating" et méthode de tournette ou "Spin coating") en plus les avantages et les inconvénients de ce matériau et nous terminons par un aperçu sur le silicium monocristallin. Dans la deuxième partie, nous exposons les notions fondamentales des hétérojonctions.

I.1. Première partie : matériau pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et silicium monocristallin

I.1.1. Couches pérovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

I.1.1.1. Aperçu historique sur les matériaux pérovskites :

La pérovskite tient son nom du minéralogiste (russe Lev Alekseevich Perovski) qui a découvert le minéral inorganique CaTiO_3 (ABX_3). [1] Dans cette structure cristalline, le cation A occupe les huit sommets d'un cube entouré par douze anions X alors que le cation B se trouve au centre d'un octaèdre formé par six anions X $[\text{BX}_6]^{4-}$ situés aux centres des faces du cube [2] La structure cristalline des pérovskites est illustrée sur la **figure I.1**

Les pérovskites divisées en deux groupes ; les pérovskites sous forme d'oxydes qui sont inorganiques et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou inorganiques-organiques (hybrides) [3] dans le cas des oxydes, X représente un atome d'oxygène O, B est un cation métallique tétravalent tels que Ti^{4+} , Si^{4+} et Sn^{4+} , ..., et A représente un cation divalent tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Dans le cas des pérovskites halogénées, X est un atome d'halogène, Cl^- , Br^- , ou I^- B représente un métal ionique divalent tel que Pb^{2+} , ou Sn^{2+} L'élément A peut représenter un métal alcalin monovalent tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ (cas d'une pérovskite halogénée inorganique) ou une petite molécule organique telles que le méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3 = \text{MA}$) [4,5] Les pérovskites hybrides halogénées sont celles qui attirent la plus

grande attention dans le domaine du photovoltaïque depuis quelques années étant donné les hautes performances en cellules qu'elles ont permis d'atteindre.

En 2009, date de première introduction d'une pérovskite hybride dans une cellule photovoltaïque Grätzel et al ont publié les premières études sur des pérovskites trihalogénures organométalliques utilisés en tant que sensibilisateurs au colorant à base d'électrolyte liquide (dyesensitized solar cells (DSSCs)).

Ces cellules solaires (DSSC) ont atteint un photo-voltage élevé proche de 1 V et une efficacité de conversion de puissance (PCE) $\approx 3\%$ [6]

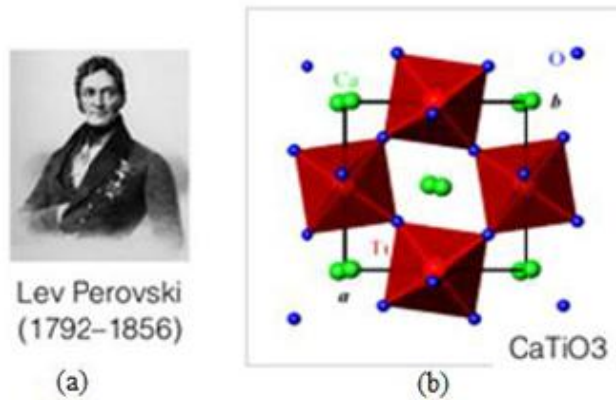


Figure I.1 : (a) Photo de Lev Perovski et (b) Structure cristalline de la pérovskite

Rouge : Ti, vert : Ca, bleu : O [7]

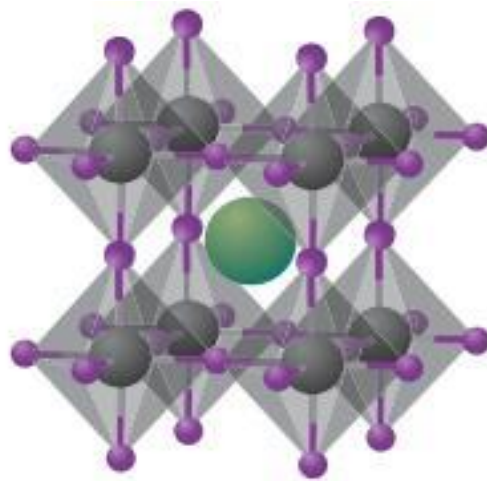


Figure I.2 : Structure cubique de la pérovskite (A : vert, B : gris et X : violet) [8]

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce mémoire plus particulièrement à la pérovskite à base de plomb de formule chimique $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPbI₃).

I.1.1.2. structure du MAPbI₃ :

Les pérovskites hybrides sont des cristaux moléculaires semi-conducteurs contenant une partie organique et une partie inorganique, obtenues par auto-assemblage lors du dépôt à la tournette sur un substrat.

La sous-famille des pérovskites de type $CH_3NH_3PbI_3$, présente de très bonnes propriétés de conduction et un gap optique permettant de collecter les longueurs d'onde du spectre solaire, elle est donc très bien adaptée aux applications photovoltaïques la structure cristalline de la pérovskite organique –inorganique $CH_3NH_3PbI_3$ est illustrée sur la **figure I.3**

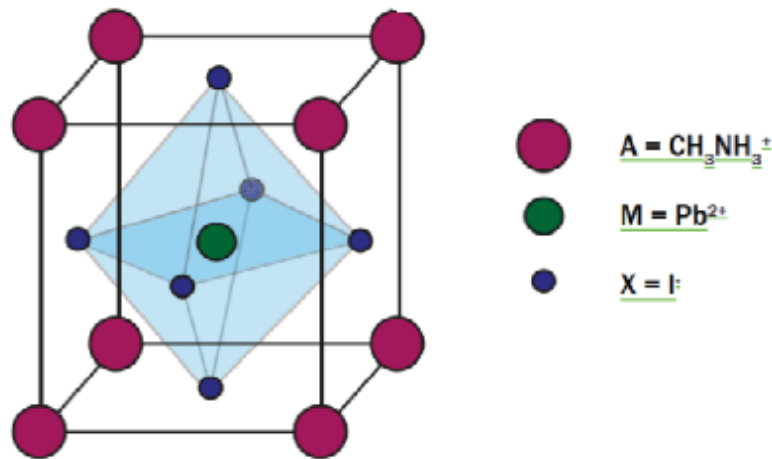


Figure I.3 : Structure cristalline de pérovskite organique-inorganique [9]

Dans la littérature, les premières études de la structure cristalline ont commencé intensivement dès 2013. Les mesures de diffraction X d'une poudre de MAPbI₃ montrent une bonne cristallinité, démontrée par la présence de nombreux pics de diffraction **figure I.4** A partir de ce spectre, les auteurs ont identifié une structure tétragonale à température ambiante.[10]

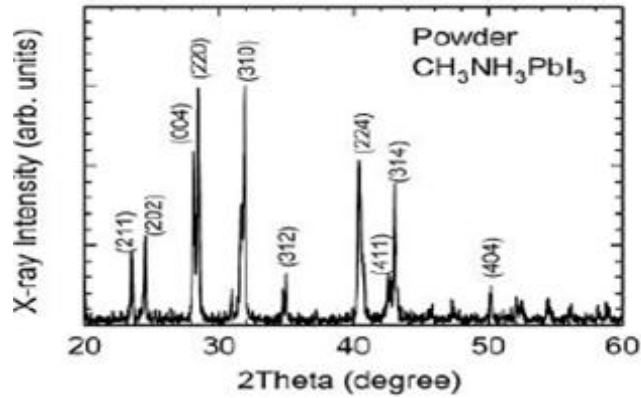


Figure I.4: Spectre de diffraction RX d'une poudre de $MAPbI_3$ à température ambiante [10]

Les pérovskites hybrides peuvent aussi changer de structure cristallographique en fonction de la température, due à un mouvement de rotation du cation organique. Les valeurs pour les trois composés $MAPbI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$ sont données ci-dessous [11]

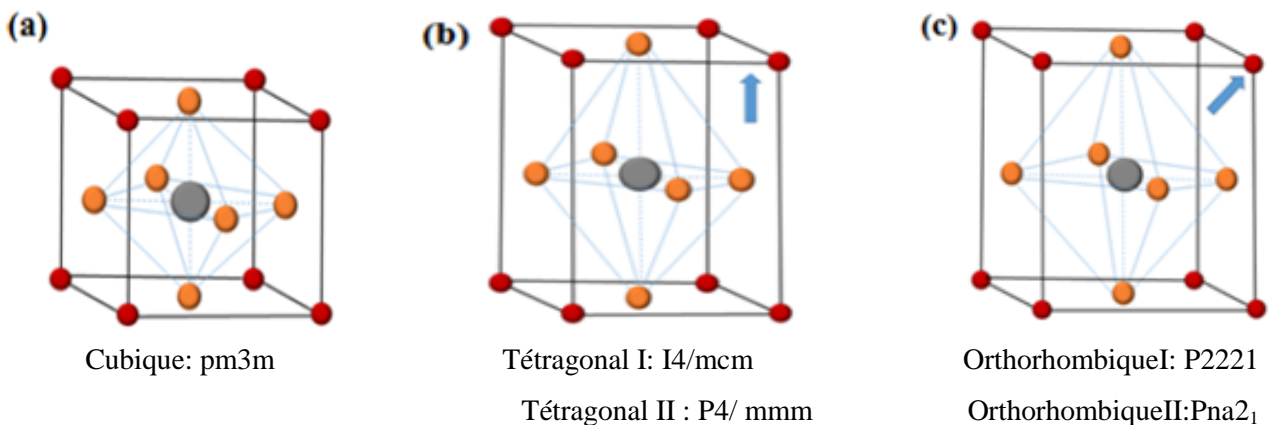
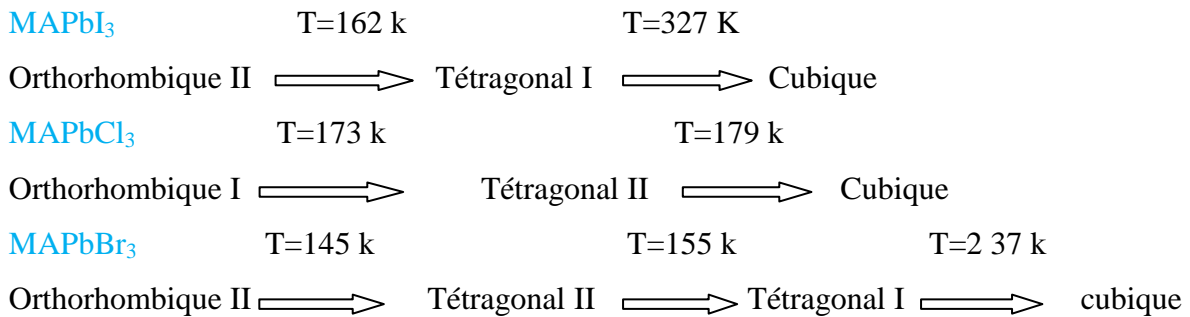


Figure I.5 : Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange [12].

I.1.1.3. Propriétés optiques:

Les pérovskites hybrides sont caractérisées par un gap direct et un coefficient d'absorption élevé et forte photoluminescence même à température ambiante

➤ **Le coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption de la pérovskite iodée $MAPbI_3$ est estimé à $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 550 nm, valeur similaire à celle des matériaux habituellement utilisés dans le Photovoltaïque [12,13]

➤ **Le gap optique**

La pérovskite $MAPbI_3$ est caractérisée par un gap compris entre 1.50 et 1.55 eV bien placé dans le cadre d'applications photovoltaïques [8, 14,15] Le gap du matériau évolue avec sa composition, celui-ci décroît avec l'électronégativité des anions ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion [16,17]

I.1.1.4 .Propriétés électriques et photovoltaïques:

La pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ possède des propriétés électriques intéressantes pour le photovoltaïque et qui ont activement été étudiées durant les vingt dernières années pour d'autres applications [8, 15, 18,19] Ses propriétés optoélectroniques font de ce matériau un excellent absorbeur. Contrairement aux oxydes métalliques, les propriétés de transport de charge de la pérovskite hybride halogénée sont rarement variées par dopage extrinsèque, mais leurs propriétés intrinsèques peuvent être facilement modulées en changeant la composition du matériau [20] ces propriétés sont :

➤ **Type de porteurs :**

Qi Wang et al [21] ont rapporté que les matériaux $CH_3NH_3PbI_3$ peuvent être dopés P ou N en jouant simplement sur le rapport molaire des précurseurs $[PbI_2]/ [CH_3NH_3I]$.

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 [13] 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 silicium monocristallin ($1400 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

➤ **Longueur de diffusion :**

La détermination de la longueur de diffusion des trous et des électrons dans la couche active est un paramètre primordial qui permet d'optimiser l'architecture de la cellule. Si la longueur de diffusion est plus petite que la profondeur d'absorption, une architecture de cellule mésostructurée est la plus adaptée pour une collecte de charge optimale. La recombinaison des porteurs de charges dans la pérovskite hybride se produit sur des temps de l'ordre de la centaine de ns, résultant en de longues longueurs de diffusion de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour la pérovskite iodée $MAPbI_3$. Cependant, la longueur de diffusion peut atteindre quelques μm lorsque le chlore est ajouté dans la structure $MAPbI_3$ formant une pérovskite mixte $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$. Une telle longueur de diffusion dans la pérovskite mixte résulte en un temps de vie avant recombinaisons des charges plus élevé [22]

Pérovskite	Particules	D ($cm^2 s^{-1}$)	LD (nm)
$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$	Electrons	0.042 ± 0.016	1069 ± 204
	Trous	0.054 ± 0.022	1213 ± 243
$CH_3NH_3PbI_3$	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

I.1.1.5. Techniques d'élaboration des couches hybrides organiques inorganiques :

Actuellement les couches pérovskites peuvent être élaborées par plusieurs techniques, nous citons dépôt en phase vapeur, spray pyrolyse et les procédés sol-gel mais ces derniers sont les techniques les plus utilisées

I.1.1.5.1. Procédés sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux à partir de précurseurs en solution. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification » Le processus sol-gel comprend trois étapes :

- Préparation de la solution de déposition.

- Formation des couches minces par la méthode de trempage ou bien par la méthode de tournette.
- Traitement thermique [23]

➤ Méthode de trempage ou "Dip coating"

Le principe de cette technique consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôler. La figure I. 6 représente les trois étapes de dépôt par dip-coating à savoir le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante. [24]

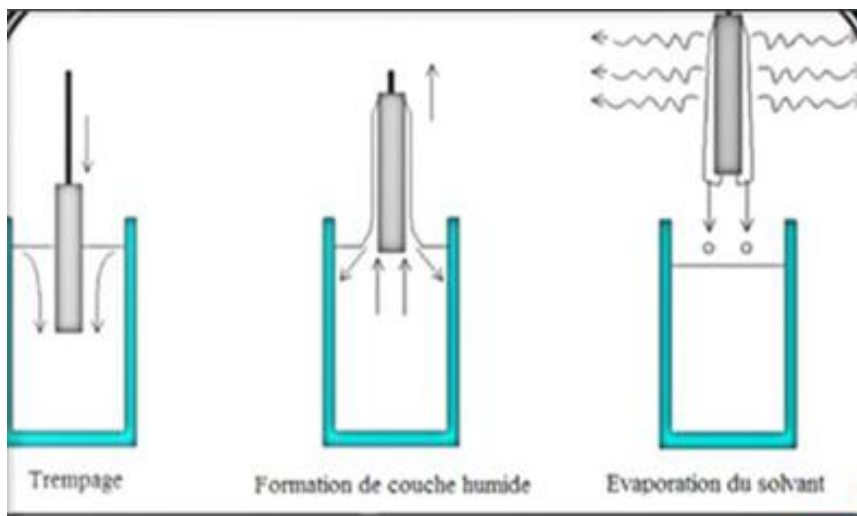


Figure I. 6 : Etapes de dépôt par dip coating.[25]

➤ Méthode de tournette ou "Spin coating"

Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se répartissent de façon uniforme sur la surface du substrat grâce à l'application d'une rotation.

Lorsque la vitesse de rotation devient constante l'excès de liquide est éjecté et la couche déposée devient homogène (figure I. 7).

Les paramètres importants pour cette technique sont la vitesse de rotation et la durée de centrifugation. La vitesse de rotation influe sur

- l'épaisseur du film : Plus on tourne vite, plus le film est mince. Cependant, la viscosité du composé entre ici en jeu car un produit plus visqueux nécessitera une vitesse plus élevée pour étaler le produit.
- la rugosité du film : Comme la rugosité est directement induite par la cinétique d'évaporation, il est important que la quantité présente de produit sur le substrat avant le séchage soit contrôlée pour éviter des variations d'épaisseur trop importante [26]

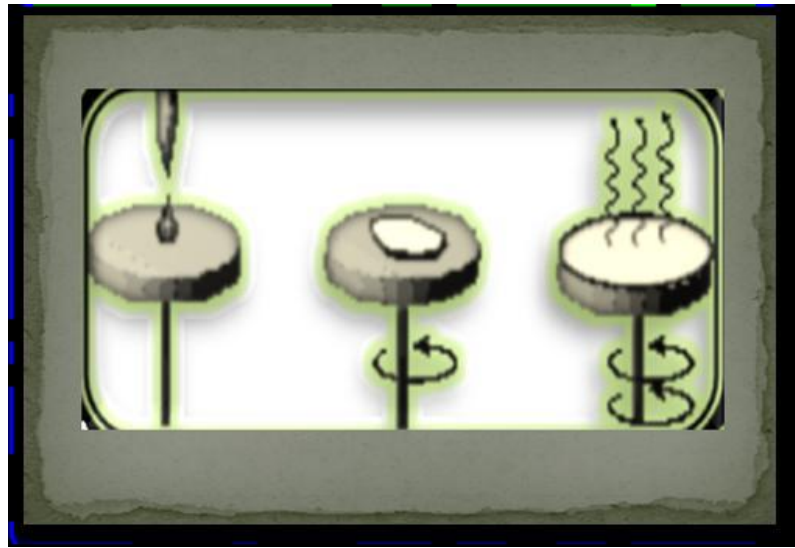


Figure I. 7 : Schéma illustratif du dépôt par spin coating[27]

Cette technique présente l'avantage d'obtenir des couches très homogènes avec une épaisseur constante à n'importe quel point de la couche, néanmoins les couches obtenues ont des épaisseurs faibles ce qui constitue une gêne lors de certaines méthodes de caractérisations comme la détermination des constantes optiques par la spectrophotométrie UV-Visible, qui demande une épaisseur supérieure à 200nm afin de pouvoir observer les franges d'interférences.

I.1.1.6. Avantages et Inconvénients des pérovskites organiques-inorganiques :

❖ A *vantages*:

- Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques simple et moins couteuses
- la flexibilité de la partie organique et la stabilité thermique et la rigidité de partie inorganique, dans un seul matériau,
- Conductivité électrique relativement élevée.

- Possibilité de régler la valeur du gap optique en ajustant la quantité de l'halogène qui entre dans la composition de tel matériau

❖ **Inconvénients:**

Malheureusement ce matériau en couche mince se dégrade facilement sous l'effet de plusieurs facteurs, nous citons :

- L'humidité : la pérovskite se décompose rapidement (15 heures à 2 jours) en PbI_2 , un matériau peu soluble dans l'eau avec une toxicité extrême. Cette décomposition cause une diminution significative de la performance du dispositif photovoltaïque. Plusieurs tests révèlent que le rendement des cellules solaires non encapsulées à base de pérovskite, diminue de 80 % dans une période de 24 heures.
 - L'air
 - l'oxygène
 - la chaleur et la lumière causent aussi la dégradation de ce matériau.

I.1.2. Le Silicium monocristallin :

Le Silicium monocristallin a été le premier matériau de base à être utilisé dans la fabrication des cellules solaires; il présente deux avantages principaux:

- Absence des joints de grain.
- Présence d'une seule orientation cristallographique

Le silicium monocristallin est obtenu généralement par la méthode de Czochralski (CZ) (méthode de tirage vertical en bain fondu). [28]

I.1.2.1. Structure cristallographique du silicium monocristallin :

La structure cristallographique du silicium est une structure cubique diamant, c'est un système cristallin cubique à face centrée (cfc) avec la moitié des sites tétraédriques occupés (Figure I.8) liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 \AA et un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$. [29]

Le réseau de silicium monocristallin peut aussi être décrit comme deux réseaux cfc imbriqués, le motif est donc constitué de deux atomes de silicium en position $(0, 0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$. [30]

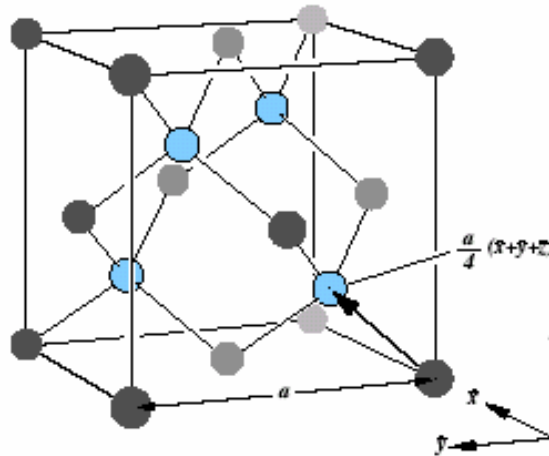


Figure I.8 : Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant). [29]

I.1.2.2. Les propriétés électriques de silicium monocristallin :

Dans le silicium monocristallin intrinsèque, à température ambiante quelques électrons ($1,5 \cdot 10^{10}$ électrons pour $5 \cdot 10^{22}$ atomes dans un cm^3) sont excités thermiquement depuis la bande de valence vers la bande de conduction, les électrons libres et les trous positifs ainsi créés contribuent ensemble à la conductivité du matériau, mais celle-ci reste assez faible $\sigma = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ et on peut améliorer la conductivité électrique par le dopage [31].

➤ Le dopage de silicium monocristallin :

Le dopage est un moyen d'augmenter la conductivité électrique du corps. Les atomes du matériau de dopage, ou dopants sont donneurs ou accepteurs d'électrons, le dopage se fait en substituant à quelques atomes de silicium un autre atome appelé dopant.

Les dopants sont de deux natures :

- ✓ Donneurs : Pour obtenir un dopage négatif « dopage n » du silicium, nous utilisons un dopage au phosphore (P). Le phosphore dans le silicium apporte des

électrons au système pour le doper négativement, on dit que ce sont des atomes donneurs.

- ✓ Accepteurs: L'atome accepteur utilisé pour doper du silicium positivement

« dopage p » est le bore (B), il génère des trous dans la bande de valence. [32]

I.1.2.3. Les propriétés optiques du silicium monocristallin :

Le gap de ce matériau est indirect, il est de l'ordre de 1.12eV à température ambiante.

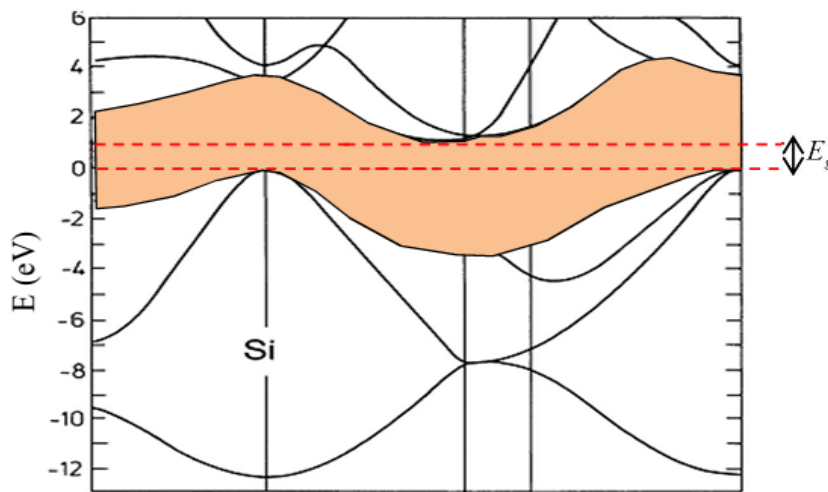


Figure I.9: Structure de bandes du silicium monocristallin [33]

La figure I.10 montre la variation des propriétés optiques du silicium monocristallin, à savoir le coefficient de réflexion R et le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde, mesurés à température ambiante [34]. Le spectre du coefficient de réflexion révèle 2 pics localisés autour de $\lambda=275$ nm et $\lambda=365$ nm, caractéristiques du silicium monocristallin. Ces pics sont associés respectivement à l'ordre à longue distance et à courte distance dans la structure cristalline. Le coefficient d'absorption est faible dans l'infrarouge à cause des faibles énergies d'excitation. La longueur d'absorption pour laquelle 63 % du faisceau lumineux est absorbé dans le matériau est de 100 μm pour des photons de longueur d'onde $\lambda=2\mu\text{m}$. Elle prend cependant des valeurs très faibles aux faibles longueurs d'onde jusqu'à 10 nm dans l'ultra-violet.

En particulier, on peut noter qu'à la longueur d'onde 808 nm, le coefficient de réflexion du si monocristallin est de 0.35 et le coefficient d'absorption est environ de $7 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$.

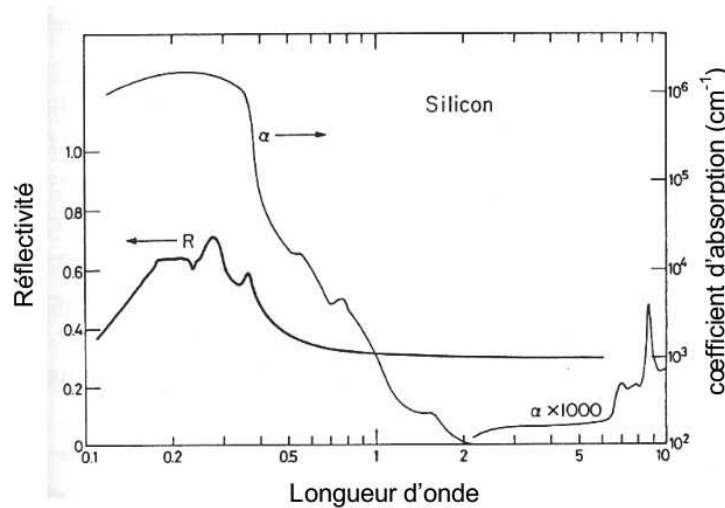


Figure I.10 : coefficient de réflexion R et d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde [34]

I.1.2.4. Elaboration du silicium monocristallin par la méthode de Czochralski « CZ » :

La méthode CZ Czochralski (1916) est l'un des méthodes permettant d'obtenir des gros lingots de silicium monocristallin. La croissance du silicium monocristallin CZ se fait sous vide, les principales étapes sont :

- Faire fondre dans un creuset le silicium monocristallin en présence d'un gaz inerte.
- Stabiliser la température du bain à une température supérieure à celle de la fusion du silicium.
- Amener un germe monocristallin au contact du bain (pour faciliter la nucléation sur ses sites cristallographiques des atomes provenant du bain de silicium).
- Elever verticalement le germe à une vitesse bien définie avec une rotation autour de son axe sans casser l'interface liquide-solide.

- refroidir lentement le germe durant sa levée pour le solidifier sans casser l'interface solide-liquide.

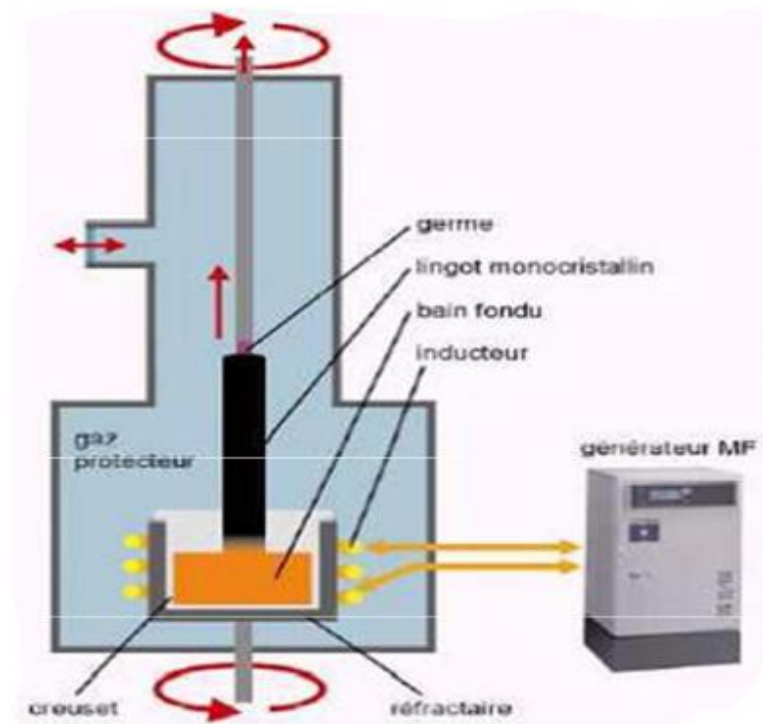


Figure I.11 : technique Czochralski pour la fabrication de Si monocristallin. [35]



Figure I.12: Lingots de silicium monocristallin [35]

La figure I.12 présente deux cristaux obtenus par la méthode Czochralski, le premier a un diamètre de 150 mm, le second a un diamètre de 200 mm.

I.1.2.5. Application :

Le silicium en général marque sa présence dans l'industrie micro-électronique, dans les technologies des transistors, des cellules solaires des jonctions ainsi qu'à l'échelle d'intégration et d'autres, il est utilisé comme élément d'alliage dans certains alliages (le ferrosilicium, par exemple, un alliage de fer et de silicium qui est utilisé pour introduire du silicium dans l'acier et la fonte). On le trouve également dans la fabrication du verre.

Cas du silicium monocristallin : Il est utilisé dans l'industrie semi-conductrice du fait de ses caractéristiques semi-conductrices et à cause de pureté, c'est le plus cher

I.1.2.6. Inconvénients du silicium monocristallin :

Ce matériau présente deux inconvénients majeurs :

- Coût élevé
- Perte de matériel en cours de fabrication (découpe)

I.2. Deuxième partie : l'hétérojonction

I.2.1. Définition:

Une hétérojonction est une jonction constituée de deux semi-conducteurs différents ou d'un métal et un semi-conducteur. Il s'agit d'une jonction épitaxiale, c'est à dire, obtenue par croissance directe d'un cristal semi-conducteur sur un plan réticulaire de surface d'un autre cristal. Une telle croissance ne peut se faire que si les constantes de réseau des deux S-C sont suffisamment proches, de manière à éviter la présence de défauts. [36]

I.2. 2. L'intérêt de l'hétérojonction:

L'intérêt principal de l'hétérojonction est de modifier l'énergie des bandes et par conséquent de favoriser la mobilité des électrons et de minimiser le courant de trous de la base vers l'émetteur [37]

I.2. 3. Les types de l'hétérojonction

I.2. 3.1. Hétérojonction anisotype

Lorsque ces deux semi-conducteurs sont de type différents (N-P) elle est appelée anisotype [38] Soient SC_1 et SC_2 deux semi-conducteurs, le premier de type (p), et le second de type (n), caractérisés par les affinités électroniques X_1 et X_2 et les travaux d'extraction ϕ_{s1} et ϕ_{s2} en l'absence de tout contact, les diagrammes énergétiques dans chacun des semi-conducteurs, sont représentés sur la **Figure I.13.a** Les deux semi-conducteurs étant indépendants, la distribution des électrons dans chacun d'eux est indépendante de l'autre, de sorte que les distributions sont caractérisées par deux niveaux de Fermi différents E_{Fn} et E_{Fp} [38]

Lorsque les deux semi-conducteurs, sont mis en contact, il y a transfert des électrons du semi-conducteur à plus fort niveau de Fermi, vers le semi-conducteur à plus faible niveau de Fermi, de manière à réaliser l'alignement des niveaux de fermi, cet échange se fait au voisinage de la jonction et fait apparaître une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel (la tension de diffusion) qui arrête la diffusion des porteurs de charges et définit l'état d'équilibre[39]la différence d' énergie de bande de conduction ΔE_c et bande de valence ΔE_v est donnée par:

$$\Delta E_c = \Delta X \dots\dots\dots \mathbf{I.1}$$

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta X \dots\dots\dots \mathbf{I.2}$$

ΔX et ΔE_g représentent respectivement les différences d'affinité électronique, et de bande interdite entre les deux semi-conducteurs. Le Schéma de bandes d'énergie d' hétérojonction après le contact est représenté sur la **figure I.13.b** [39]

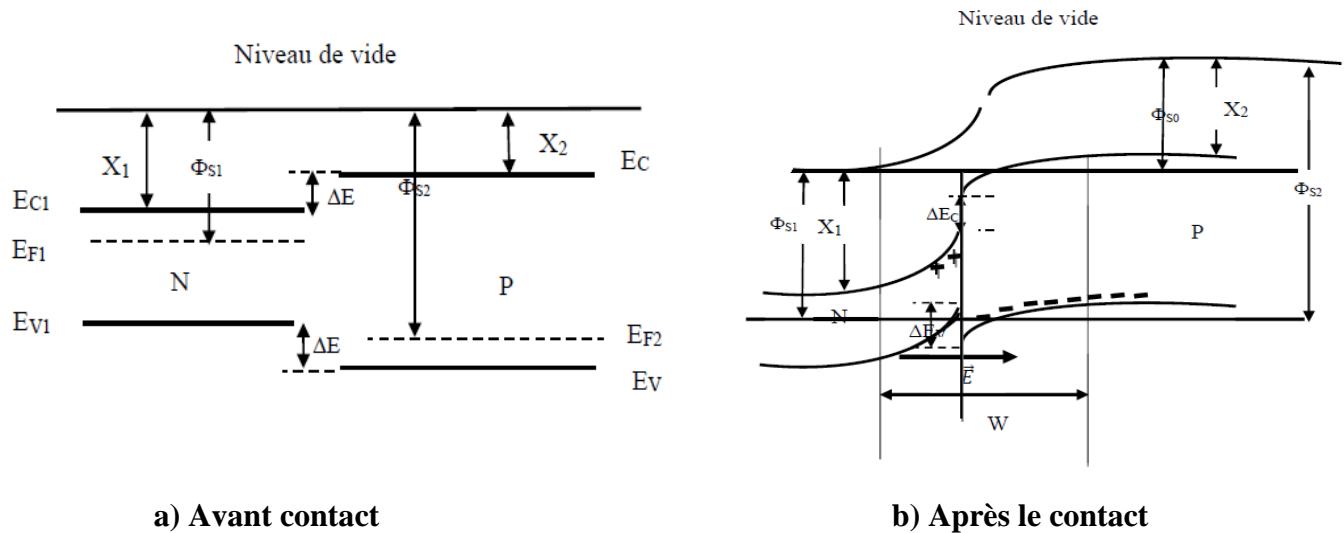


Figure I.13 : Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype : a) Avant contact et b) Après contact [40]

I.2. 3.1.1 Mécanisme de passage le courant :

Plusieurs modèles ont été développés pour étudier le flux du courant dans les hétérojonctions semi-conductrices. Sur la figure (I.14), on a schématisé trois mécanismes possibles de passage du courant, dans une hétérojonction anisotype polarisée en direct.

➤ **Modèle d'Anderson :**

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

➤ **Modèle de Rediker:**

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

➤ **Modèle de Dolega :**

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

- Dérive et diffusion à l'intérieure de la zone de charge d'espace.
- émission thermo-ionique à travers l'interface.
- diffusion des porteurs minoritaires à l'intérieure des zones quasi-neutres.[4 1 ,4 2]

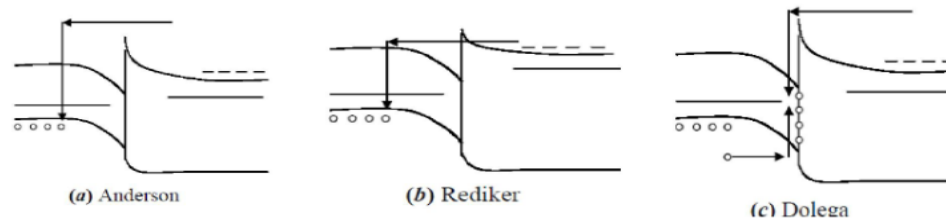


Figure I.14 : Mécanismes du passage du courant

I.2. 3.2. Hétérojonction isotype

Lorsque ces deux semi-conducteurs sont de même type (N-N ou P-P) on dit que l'hétérojonction est isotype [38,43]

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact (voir la figure II.14), la formation du diagramme de bandes à l'interface suit ce modèle :

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

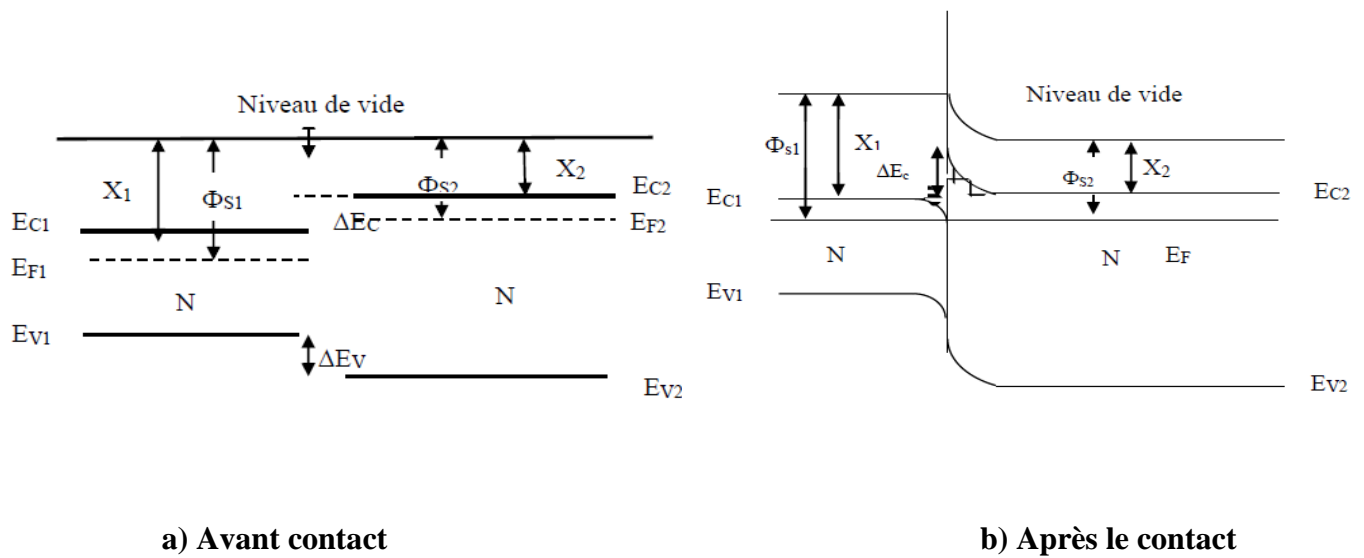


Figure I. 15: Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype : a) Avant contact et b) Après contact [40].

I.2.4 .matériaux classiques utilisés :

Il existe nombreux composés semi-conducteurs utilisés pour la réalisation des hétérojonctions comme :

- Les composé de colonne III-VI tel que :
 - Al Ga As / Ga As
 - GaSb/Ga Al As Sb
 - Ga In As/In p
 - Ga In P/Ga As
- Les alliages de ceux-ci avec des éléments de la même colonne (SiC, SiGe,...) ils peuvent aussi appartenir à l'autre colonne comme les composés II-IV (ZnO, ZnS).tel que Zn S/Si[44]

I.2. 5.Caractéristique courant-tension (I-V) :

La caractéristique I-V est la principale caractéristique de l'hétérojonction. Son allure permet de renseigner sur l'obtention de la structure. L'exploitation de cette caractéristique permet

de remonter à certains paramètres tel que le courant de saturation, la résistance série, la tension de seuil et le facteur d'idéalité.

- Dans le cas de l'hétérojonction isotype la caractéristique $I(V)$ représentée sur la figure :

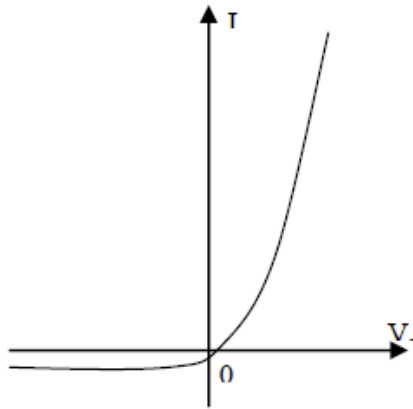


Figure I.16: La caractéristique $I(V)$ d'une hétérojonction isotype.[38]

- Dans le cas de l'hétérojonction anisotype :

La caractéristique $I(V)$ est la même que pour deux semi-conducteurs de type Pen changeant les signes de I et de V . Le sens passant correspond à une tension positive.

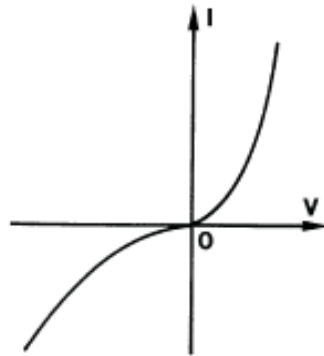


Figure I.17: La caractéristique $I(V)$ d'une hétérojonction anisotype[38]

Comme on peut le voir, En polarisation directe le courant varie exponentiellement avec la tension, selon la relation suivante [45] :

$$I = I_s (\exp (qV / \eta kT)^{-1}) \dots \dots \dots \mathbf{I.3}$$

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

I.2. 5.1 .Paramètres électriques de l'hétérojonction :

➤ Le facteur d'idéalité η :

Le facteur d'idéalité renseigne sur le mécanisme de conduction mis en jeu dans le dispositif. Il peut prendre plusieurs valeurs ce qui correspond à différentes pentes de la caractéristique semi-logarithmique I-V. En général n prend la valeur 1 dans le cas d'un courant de porteurs minoritaires tels que le courant de diffusion [46,47].Une valeur de 2 veut dire qu'il s'agit d'un mécanisme de génération ou de recombinaison dans la zone de charge d'espace[47] L'existence de différents mécanismes de transport ou de phénomènes plus complexes donne lieu à des coefficients bien supérieurs à 2.

➤ Le courant de saturation I_s :

Il est dû au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n et au phénomène de génération de porteurs libres dans la zone de charge d'espace.

Pour extraire les paramètres I_s et η , On utilise la transformation logarithmique de la caractéristique courant-tension [47, 48]

$$\ln I = \ln I_s + \frac{qV}{\eta kt} \dots \dots \dots \mathbf{I.4}$$

Le coefficient d'idéalité η est obtenu par un simple calcul de la pente et le courant de saturation I_s par l'intersection avec l'axe des ordonnées (axe des courants.)[49]

➤ **La résistance série R_s :**

La résistance série R_s est un paramètre important. Cette résistance est généralement attribuée aux mauvais contacts métalliques et aux largeurs des régions neutres d'une jonction [50] Pour une tension appliquée V_a , R_s provoque une chute de tension $R_s I$ et la jonction ne supportera que la quantité $V_a - R_s I$.

➤ **La hauteur de barrière ϕ_b :**

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

$$I_s = A \cdot \exp(-q \phi_b / kT) \dots \dots \dots \mathbf{I.5}$$

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

I.2. 6. La capacité (C-V) :

La méthode capacité tension (C-V) est une technique de caractérisation électrique très utilisée dans l'étude des propriétés des couches de matériaux ou des dispositifs à semi-conducteurs. Elle est applicable aux composants électroniques et optoélectroniques quel que soit leur configuration : homojonction, hétérojonction p-n et même aux structures plus complexes [51]. Cette méthode exploite le comportement capacitif d'un composant à semi-conducteurs, sous l'effet d'une polarisation extérieure inverse. Elle peut fournir des informations précieuses sur les propriétés d'une jonction p-n telles que la densité de porteurs (trous ou électrons), leurs répartitions spatiales ainsi que les hauteurs de barrière ou potentiels de diffusion aux interfaces. Ces informations peuvent être utilisées par la suite pour tracer le diagramme

énergétique, caractéristique fondamentale de tout dispositif électronique. Les variations de la capacité dans un système à hétérojonction p-n sont données par l'expression bien connue.

$$C(V) = S \sqrt{\frac{q\epsilon_1\epsilon_2Nd_1Na_2}{2(\epsilon_1Nd_1 + \epsilon_1Na_2)}} + \frac{1}{\sqrt{Vd - V_a}} \dots\dots\dots \mathbf{I.6}$$

- ✓ Na_1 et Nd_2 sont respectivement les dopages des couches 1 (type p) et 2 (type n) de l'hétérojonction. (cm^{-3})
- ✓ ϵ_1 et ϵ_2 sont les permittivités diélectriques des deux matériaux,
- ✓ q la charge de l'électron (C)
- ✓ S l'aire de la jonction. (cm^2)
- ✓ V_a est la tension appliquée (V)
- ✓ V_d le potentiel de diffusion total de la jonction à l'équilibre.(V)

I.2. 7.Applications des hétérojonctions :

L'hétérojonction est à la base des télécommunications longue distance, des lecteurs CD ou DVD, des appareils photo numériques. En effet, les hétérojonctions permettent de créer des composants à semi-conducteurs tels que les diodes lasers, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires et des photorécepteurs plus performants que leurs équivalents à homojonction.

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter en premier lieu la démarche expérimentale suivie pour la réalisation de l'hétérojonction CH₃NH₃PbI₃/Si. Ensuite, nous présentons les différentes techniques d'analyse pour caractériser la couche CH₃NH₃PbI₃ et l'hétérojonction réalisée.

II.1. Réalisation de l'hétérojonction :

Pour réaliser l'hétérojonction nous avons déposé une couche pérovskite de CH₃NH₃PbI₃ sur un substrat au silicium monocristallin, issu d'une plaquette de silicium commercialisée préparée par la méthode CZ ayant les caractéristiques suivantes :

- Silicium monocristallin
- Type P
- Résistivité > 200 Ω.cm⁻¹
- Epaisseur : 0.5 mm
- L'orientation : 100



Figure II.1 : substrat au silicium monocristallin utilisé dans ce travail.

II.1.1. Elaboration des couches minces pérovskites de CH₃NH₃PbI₃ :

L'élaboration de la couche hybride organique-inorganique CH₃NH₃PbI₃ peut être divisée en trois étapes principales :

- Préparation de la poudre d'iodure de plomb de méthyl ammonium (CH₃NH₃I).
- Préparation de la solution CH₃NH₃PbI₃.
- Dépôt de la couche mince pérovskite CH₃NH₃PbI₃.

II.1.1.1. Préparation chimique de la poudre cristallisée d'iodure de méthyl ammonium (CH₃NH₃I) :

Pour la préparation de la poudre CH₃NH₃I, nous avons adopté le protocole expérimental suivant :

- Nous avons placé un ballon bicol dans un bain d'eau glacée contenant 27,8 ml de méthyl amine (CH₃NH₂) diluée dans le méthanol (40 % de pureté).
- A l'aide d'une pipette, nous avons ajouté 30 ml d'acide iodhydrique HI (57 %) goutte à goutte avec une agitation continue pendant 2 heures à température 0°C afin d'obtenir CH₃ NH₃I selon la réaction suivante :



- En utilisant un évaporateur rotatif à 50°C, nous avons évaporé la solution réactionnelle et des précipités d'iodure de méthyl ammonium (CH₃NH₃I) se sont formés (collés sur la paroi du ballon de l'évaporateur).



Figure II.2 : Evaporation de la solution dans un évaporateur rotatif.

- Par la suite nous avons rincé ces précipités plusieurs fois avec de l'éther diéthylique pour éliminer l'iode non lié.
- En fin les sels d'iodure de méthylammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) synthétisés ont été filtrés et séchés sous vide à 70°C pendant une heure.

II.1.1.2. Préparation de la solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Pour la préparation de la solution $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nous avons pris la même quantité molaire (0.0123 mol) de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ préparé dans ce travail et de la poudre commerciale d'iodure de plomb (PbI_2) (avec une pureté de 99,999 %) source de la partie inorganique. ensuite nous avons dissous le tout dans un mélange de deux solvants DMF (N,N-diméthylformamide) et DMSO (diméthylsulfoxyde) de 10 ml de volume, la solution homogène obtenue ayant la couleur jaune est agitée à 70°C pendant 24 heures.

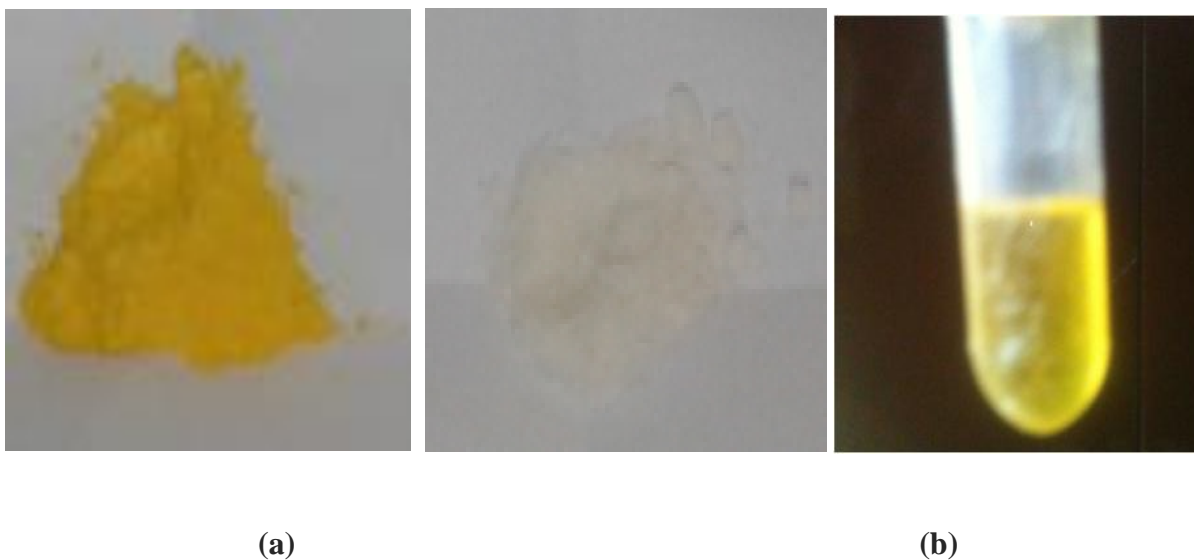


Figure II.3 : Photos de (a) : Iodure de plomb (PbI_2) jaune et Iodure de méthyl ammonium ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) blanc et (b):la solution ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) préparé.

II.1.1.3. Dépôt de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

Les couches minces ont été déposées sur un substrat au silicium pour réaliser l'hétérojonction et sur un substrat en verre en raison de la caractérisation.

a) Nettoyage de substrat :

Le nettoyage des substrats est une étape indispensable afin d'éliminer les traces de graisse et de poussière collées à leurs surfaces. Le nettoyage se fait dans un bac à l'ultrason à température ambiante suivantes étapes :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène.
- Nettoyage avec de l'acétone.
- Lavage avec du méthanol.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage avec du papier optique.

Chaque opération dure quelques minutes pour chaque étape. Cette séquence précède directement le dépôt de la couche. Une fois le substrat est nettoyé, il doit être porté soigneusement par une pincette propre et on ne doit jamais le toucher avec les mains pour éviter toutes contaminations.

b) Dépôt de la couche par la technique spin-coating :

Pour réaliser ce dépôt, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Nous avons ajusté les paramètres de dépôt : une vitesse de rotation de 1500 tr/min, une accélération de 500 tr/min² et un temps de rotation de 40s.
- Nous avons placé le substrat sur la plateforme de la tournette et nous avons lancé la pompe à vide pour le coller.
- A l'aide d'une seringue, nous avons déposé 0,2 ml de la solution contenant le précurseur du matériau sur le substrat.
- Nous avons fait tourner l'échantillon en démarrant le spin-coating afin d'étaler la solution sur toute la surface du substrat (la force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre) .
- Les échantillons ont subi un recuit thermique à l'air et à $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 min ,le solvant s'est évaporé et un film mince est formé.
- Les films formés sont de couleur marron à noire.



Figure II.4 : Appareil spin-coating utilisé dans ce travail.

II.1.2. Métallisation de l'hétérojonction :

Nous avons fait une métallisation en Or des deux faces de l'hétérojonction ; métallisation complète de la face silicium et métallisation sous forme de grille de la face $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

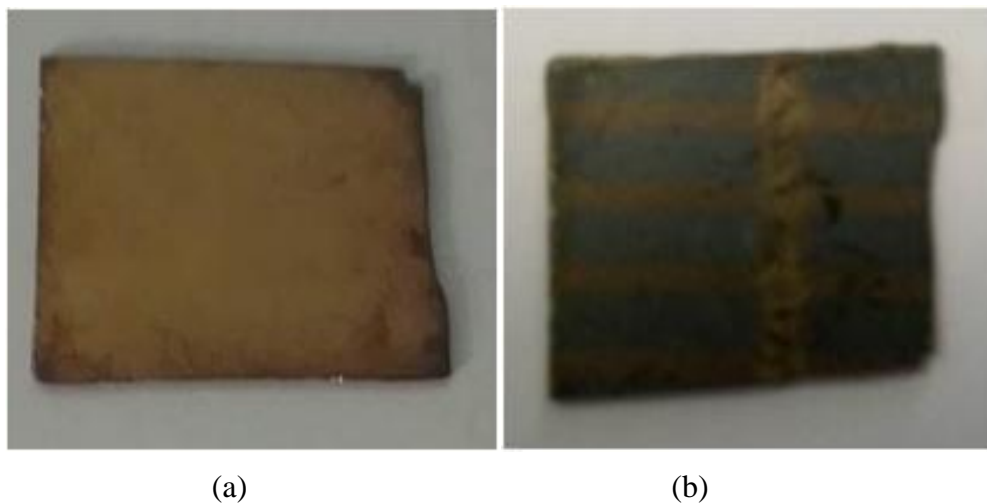


Figure II.5 : L'hétérojonction métallisé (a) : face arrière, (b) : face avant.

La métallisation a été faite par la technique de la pulvérisation cathodique DC.



Figure II.6 : Pulvérisateur cathodique DC utilisé dans ce travail.

II.2. Les Techniques d'analyse de la couche mince $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:

II.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles et la taille des cristallites.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.7). [1]

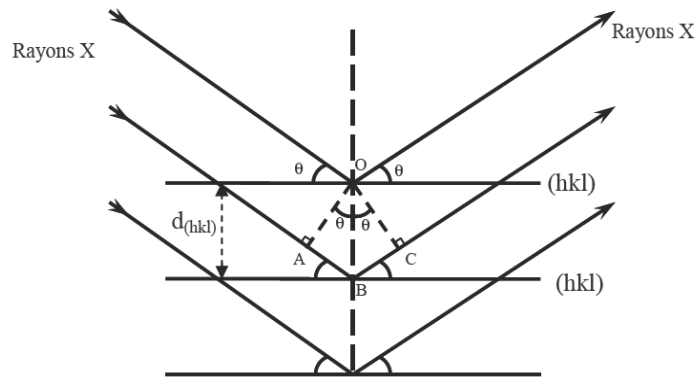


Figure II.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l. [1]

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée concomitamment par Bragg et Wulff : on l'appelle relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que : [2]

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: La distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

L'appareil utilisé de la DRX est un diffractomètre de marque Philips X'Pert avec radiation CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux: La source du rayonnement (tube à rayons X), le porte échantillon (goniomètre) et le système de détection. La Figure II.8 représente le diffractomètre utilisé dans ce travail.



Figure II.8 : diffractomètre de marque type Philips X'Pert.

Dans ce type de diffractomètre

- La source des rayons X est fixe dans le détecteur.
- Le détecteur tourne d'un angle 2θ tandis que le goniomètre. et l'échantillon tourne d'un angle θ
- Chaque angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) ou la relation de Bragg est satisfait.
- Le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.
- Après il les transforme en charge électrique, Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur ; l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

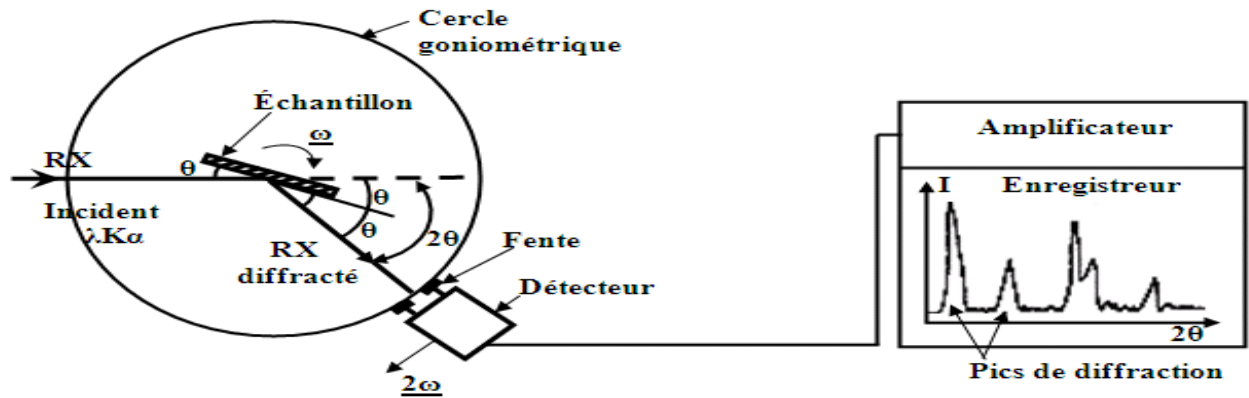


Figure II.9 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

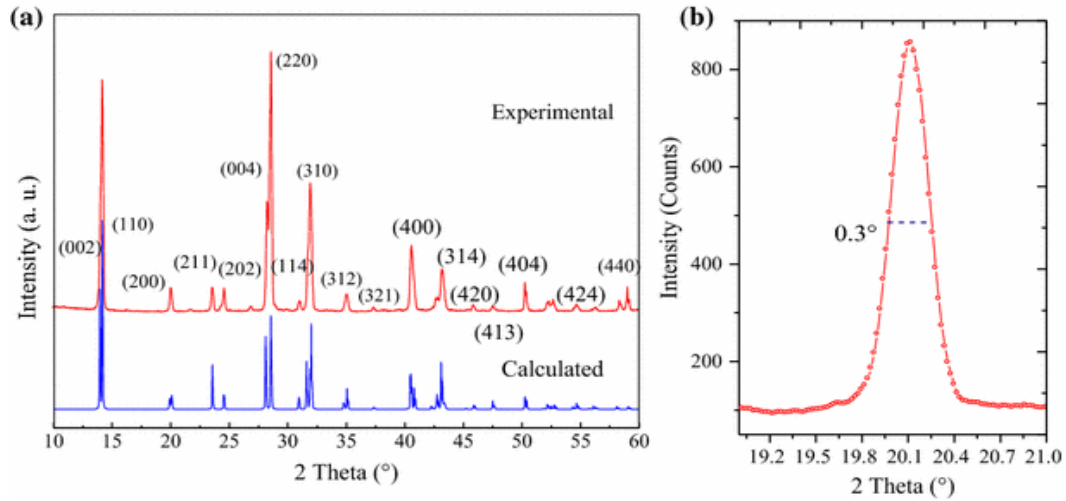


Figure II.10 : Schéma représente les différents pics de diffraction RX de (CH₃NH₃PbI₃).

II.2.1.1. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille :

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg (II.2) :

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2(\frac{a}{c})^2}} \dots \dots \dots \text{II.3}$$

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a, b et c expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques reportées dans la littérature. [3,4]

II.2.1.2. Détermination la Taille moyenne des cristallites et la contrainte :

A partir du spectre donné par la diffraction des rayons X, et en se servant de la relation de Hall-Williamson. [5]

$$\beta \cos\theta = K\lambda / D + 4\epsilon\sin\theta \dots \dots \dots \text{II.4}$$

D : Taille moyenne des cristallites dans l'échantillon.

λ : Longueur d'onde des rayons X utilisés, $K\alpha(\text{Cu}) = 1,54 \text{ \AA}$.

θ : Angle de diffraction de bragg de chaque pic de diffraction.

β : Largeur à mi-hauteur de chaque pic de diffraction.

Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

On peut déterminer la contrainte (ϵ), et la taille des cristallites D, en utilisant le tracé de la courbe $\beta\cos\theta = f(4\sin\theta)$, tel que la pente de la droite est la valeur de la contrainte (le signe (-) ou (+) de la contrainte désigne le type de la contrainte (compression ou traction)) et La taille des cristallites est tirée de l'intersection de la courbe avec l'axe des Y.

II.2.2 Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage :

Le Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy (SEM), en anglais) est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations topographiques et d'observer les contrastes de composition du matériau avec une grande résolution allant de 0,4 nm à 10 nm, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. ce qui dépasse la résolution de la microscopie optique [6]. Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque Horibascientific JSM-7100.



Figure II.11: Photographie du le microscope électronique à *balayage* utilisé.

II.2.3. Mesure l'épaisseur de la couche par profil -mètre :

La faible épaisseur d'une couche mince est une caractéristique essentielle. Elle est indispensable pour le calcul de ses diverses propriétés physiques. Pour mesurer d'épaisseur de la couche, nous avons utilisé un appareil dit profil-mètre, ce dernier est un système multi-capteurs conçu pour lire finement les surfaces des couches.



Figure II.12 : Profil-mètre utilisé pour la mesure de l'épaisseur de la couche.

II.2.4. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique non destructive, elle se base sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière, Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont effectuées. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde.[7]

Dans Ce cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux (Shimadzu 3100S) pour tracer la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-visible.



Figure II.13 : Spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux (Shimadzu 3100S).

Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum 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. [8]

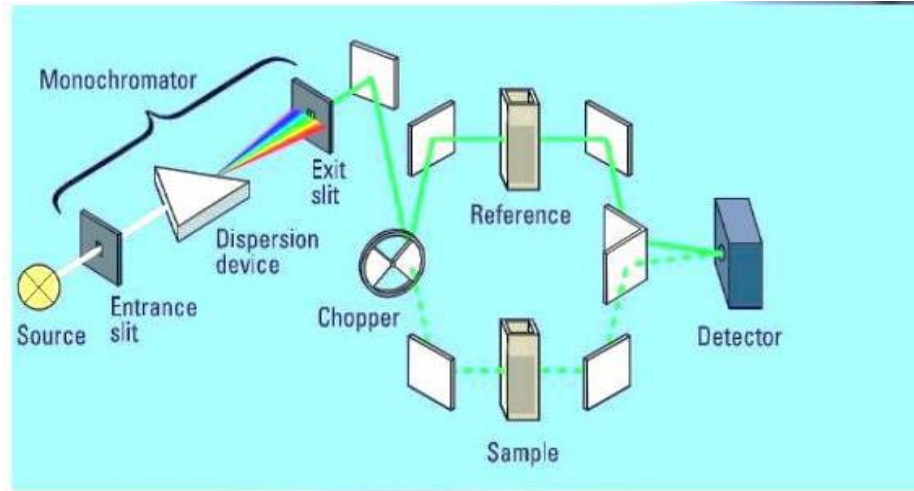


Figure II.14: Schéma représentant le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.[9]

Les caractérisations optiques de la couche élaborée ont été déterminées à partir de la mesure de la transmission. En exploitant le spectre de transmission, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, le gap optique E_g et même d'estimer l'épaisseur de la couche.

II.2.4.1.Le Coefficient d'absorption :

A partir du spectre de transmission de la couche CH₃NH₃PbI₃, on peut calculer le coefficient d'absorption α à travers la loi de Beer. [10,11]

$$T(\%) = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots \text{II.5}$$

La transmittance T doit être en (%), les coefficients d'absorption α et d'extinction K sont donnés par: [12]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \dots\dots\dots \text{II.6}$$

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots \text{II.7}$$

d : l'épaisseur du couche.

T : la transmittance.

II.2.4.2. Mesure le gap optique E_g :

Nous rappelons que le matériau *pérovskite* CH₃NH₃PbI₃ est un semi-conducteur à gap direct [13], La détermination du gap optique (ou l'énergie de la bande interdite) E_g est basée sur la relation de Tauc [14] où E_g est relié au coefficient d'absorption α dans la gamme UV suit la formule : [15,16]

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{II.8}$$

Avec :

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

E_g (eV) : le gap optique.

A : est une constante.

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu = 12400/\lambda$) on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ la valeur du gap optique E_g (**figure II.15**) de la couche mince (CH₃NH₃PbI₃).

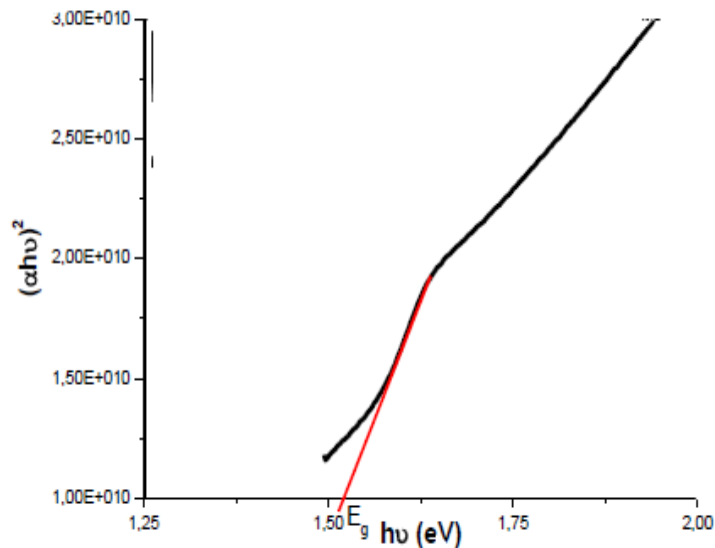


Figure II.15 : Détermination du gap optique par l'extrapolation, à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ pour une couche mince pérovskite CH₃NH₃PbI₃.

II.3.Caractérisation de l' hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$:

II.3.1.Mesure des caractéristiques I (V) :

La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant I mesuré, à l'aide d'un traceur de courbe programmable 370 (Figure II.16) qui permet de visualiser directement la courbe I-V. L'appareillage utilisé dans nos mesures est représenté sur la figure suivante :



Figure II.16 : Traceur de courbe utilisé dans le présent travail.

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

II.3.2.Mesure des caractéristiques C(V) :

Pour tracer la caractéristique de la capacité en fonction de la tension appliquée C(V), nous avons utilisé un C(V)-mètre de type KEITHLEY 590, ce dernier permet de relever directement la valeur de la capacité en fonction de la tension. Nous avons utilisé également les points relevés pour tracer $(1/C^2)$ (V).



Figure II.17 : C(V)-mètre utilisé dans ce travail.

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus durant ce travail. Nous abordons en premier lieu la caractérisation de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ élaborée par spin-coating, nous discutons ses différentes propriétés structurales et optiques. Nous présentons également la caractérisation de l'hétérojonction réalisée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$.

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

III.1.1. caractérisation structural par DRX:

Sur la **Figure III.1**, nous présentons le spectre DRX de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée. Nous remarquons l'apparition des pics localisés aux angles $2\theta = 14.14^\circ, 20.03^\circ, 24.27^\circ, 28.42^\circ, 31.85^\circ, 40.59^\circ$ et 43.16° assignés respectivement aux plans (110), (200), (202), (220), (310), (224) et (330). L'émergence de ces pics révèle une structure pérovskite polycristalline tétragonale, avec une forte orientation préférentielle selon le plan (110) qui diffracte à $2\theta=14.14^\circ$. Plusieurs auteurs ont rapporté le même résultat [1- 6]. Vu la finesse de ces pics, nous pouvons dire aussi que l'ordre de cristallinité de notre couche est élevé.

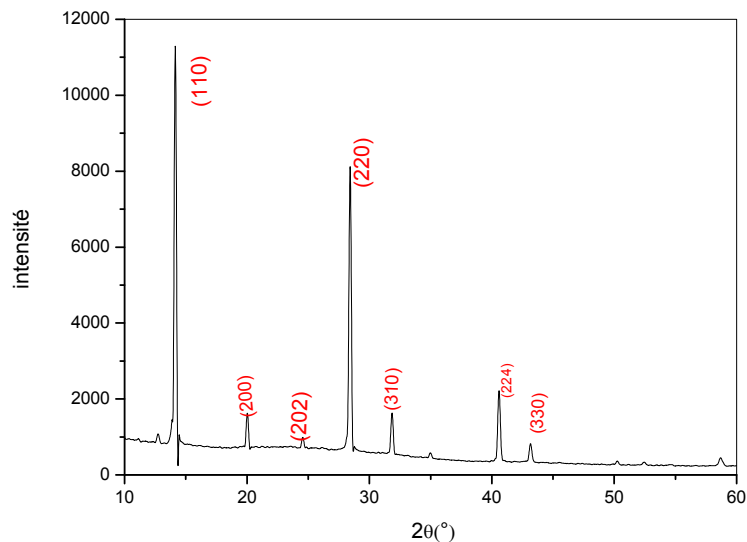


Figure III.1: Spectre DRX de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée.

Nous avons exploité ce spectre pour déterminer certains paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$, la taille des cristallites et la contrainte.

➤ Détermination des paramètres de maille :

Comme la structure de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ est tétragonale, nous avons utilisées relations de la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ (II.1) et la relation de bragg (II.2) pour calculer les paramètres de maille a et c ($a=b \neq c$).

Nous avons obtenu les valeurs suivantes:

$$a=b=8.86 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c=12.58 \text{ \AA}.$$

Ces valeurs sont caractéristiques de ce matériau, elles sont presque identiques à celles trouvées par d'autres chercheurs. [7, 8]

➤ Détermination de la taille moyenne des cristallites D et la contrainte ε

Pour estimer ces paramètres, nous avons utilisé la méthode Hall-Williamson (voir figure III.2) extrait de la relation II.3

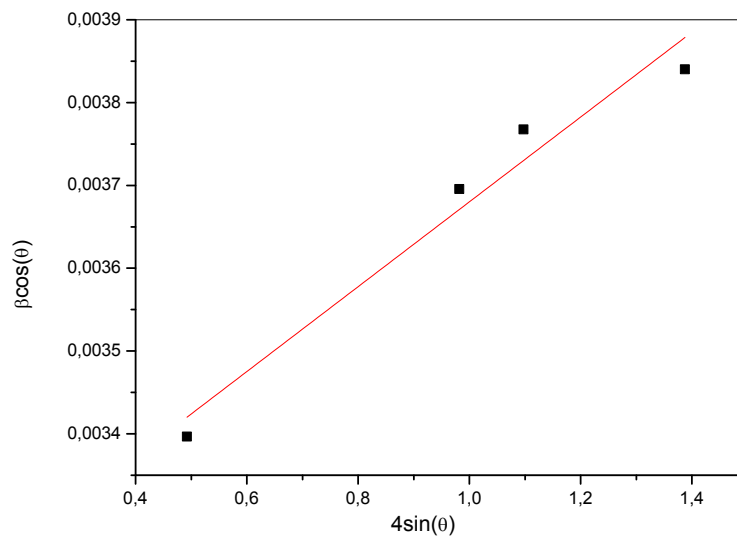


Figure III.2: Méthode de Hall-Williamson appliquée pour estimer D et ε .

La contrainte est la pente de cette courbe, $\varepsilon = 5.12549.10^{-4}$ de type traction (de signe +), alors que la taille moyenne des cristallites est tirée de l'intersection de la courbe avec l'axe des Y. D est égal à 43.722 nm.

Sur le **tableau III.1**, nous résumons tous les résultats issus du spectre DRX.

$2\theta(^{\circ})$	$\beta(\text{rad})$	$\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	(hkl)	Intensité (u.a)	Les paramètres de maille	La taille moyenne des cristallites D et la contrainte ϵ
14.14	0.00342	7.07	6.25599	(110)	11326.032	a=b=8.86 \AA c=12.58 \AA .	D = 43.722(nm) $\epsilon = 5.12549 \cdot 10^{-4}$
20.03	0.00343	10.01	4.42986	(200)	1546.7565		
24.27	0.00353	12.14	3.66141	(202)	1000.84246		
28.42	0.00381	14.21	3.13675	(220)	8131.42376		
31.85	0.00391	15.92	2.80719	(310)	1583.82477		
40.59	0.00409	20.30	2.21943	(224)	2092.6706		

Tableau III.1: Paramètres caractérisant la structure de la couche $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ réalisée.

III.1.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB):

La figure III.3 représente deux images MEB du film pérovskite réalisé, sur différents substrats. Nous remarquons que les couches sont poreuses non continues avec des morphologies particulières. Cette observation a été soulevée par d'autres chercheurs [9,10].

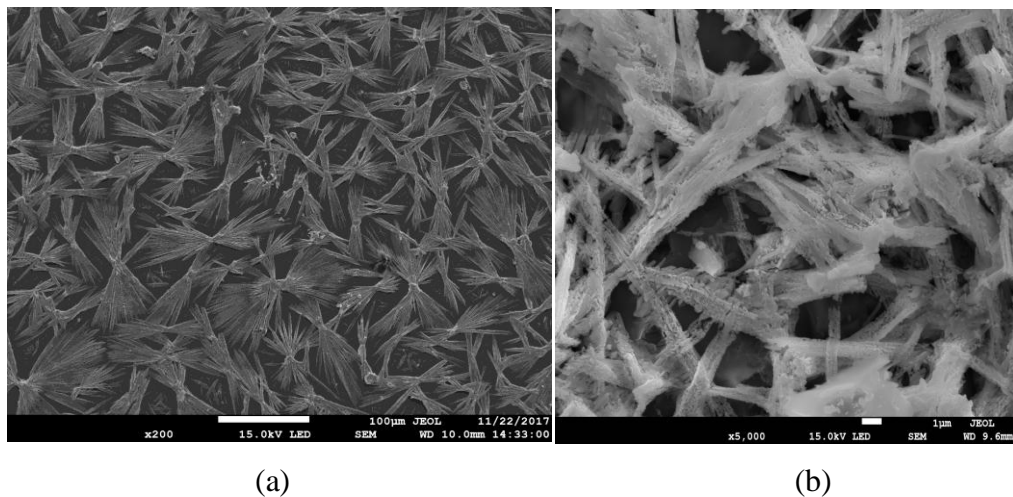


Figure III.3: Images MEB du film réalisé; a) sur du verre et b) sur du silicium.

III.1.3. Mesure l'épaisseur de la couche:

L'épaisseur (d) d'une couche mince est un paramètre très important et influe sur les propriétés de la couche, et il est contrôlé par la vitesse de la centrifugation. Nous avons utilisé un appareil profil -mètre nous mesurer cette épaisseur :

$$d = 1308.33 \text{ nm.}$$

III.1.4. Caractérisation optique par Spectroscopie UV-visible:

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

➤ **Spectre de la transmittance :**

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur la mesure du spectre de transmittance dans le domaine visible. Nous le présentons dans la Figure III.4,

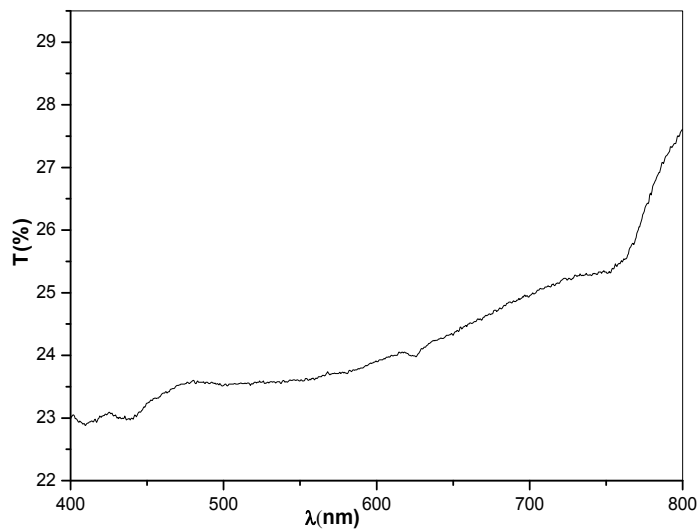


Figure III.4: Spectre de la transmittance de la couche pérovskite réalisée

Nous remarquons que la couche est absorbante. En effet la transmittance ne dépasse guère 27%. Ceci est confirmé par le calcul du coefficient d'absorption

- Détermination le coefficient d'absorption α :

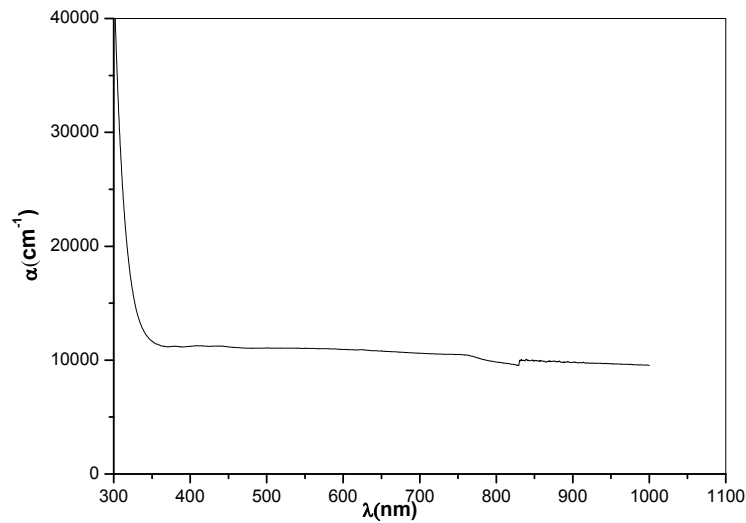


Figure III.5: Coefficient d'absorption de la couche pérovskite réalisée.

Nous remarquons que le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .

- Détermination du gap optique E_g :

La détermination du gap optique E_g est déduite à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. L'intersection de la tangente de la courbe avec l'axe des abscisses donne directement la valeur de E_g . (relation de Tauc). Le calcul a révélé une valeur de gap de 1.52 eV. Nous notons que la valeur de E_g rapportée dans la littérature est 1.54 eV [7, 8, 11,12].

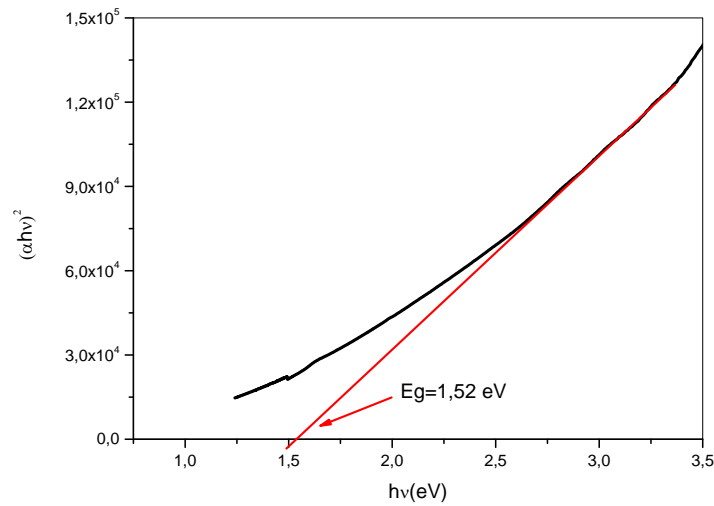


Figure III.6: courbe de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour déterminer E_g .

III.2. Caractérisation électrique de l'hétérojonction réalisée:

Dans cette partie, nous avons caractérisé l'hétérojonction réalisée durant ce travail ; elle est réalisée par le dépôt de la couche pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sur un substrat au silicium monocristallin, la différence entre le gap de la couche et celui du substrat est à l'origine de la formation de l'hétérojonction.

III.2.1. Caractéristique courant-tension (I-V) :

La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant I , le traceur de courbe permet de visualiser directement la courbe I-V (Figure III.7). La caractéristique visualisée sur le traceur est une caractéristique typique d'une hétérojonction PN. Ceci est en tout à fait accord avec notre structure. En effet le substrat est de type P et la couche pérovskite est supposée de type N vu sa composition (un rapport molaire des précurseurs $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ et PbI_2 de 1). Cette caractéristique reflète un comportement redresseur.

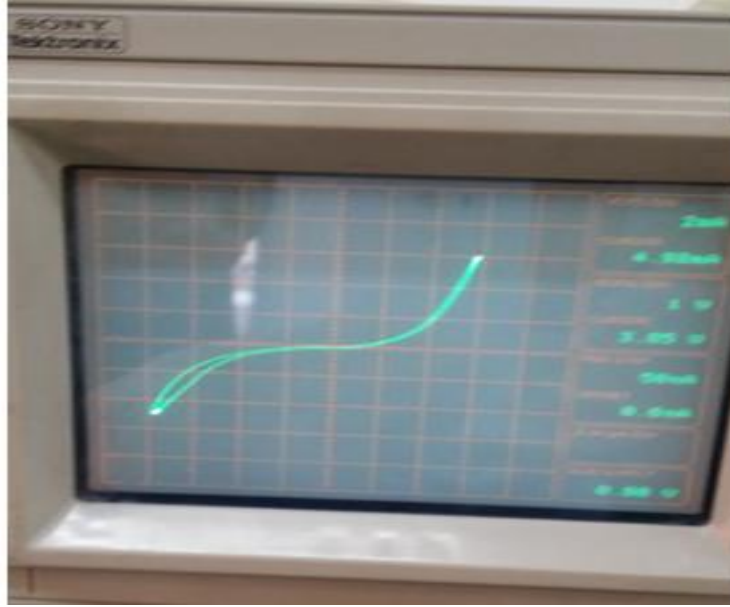


Figure III.7 : Caractéristique I-V visualisée sur le traceur de courbe.

La caractéristique courant-tension (I-V) est la principale caractéristique de l'hétérojonction, nous avons relevé quelques points de la courbe visualisée pour retracer la caractéristique illustrée sur la figure III.8

Nous l'avons utilisée pour extraire les paramètres caractéristiques de l'hétérojonction tels que la résistance série, le facteur d'idéalité, le courant de saturation et la hauteur de barrière.

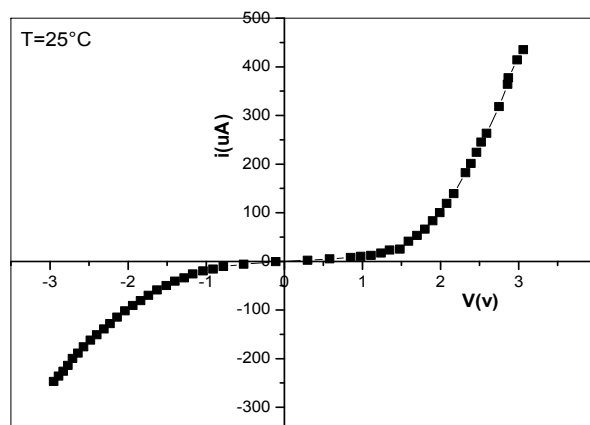


Figure III.8 : Caractéristique I-V de l'hétérojonction à température ambiante.

D'abord, nous remarquons que le courant est faible, ceci est probablement dû principalement à la porosité de la couche pérovskite observée par le microscope électronique à balayage. En effet, cette porosité est une caractéristique typique de dépôt des couches pérovskite sur des substrats compacts [9,10].

III.2.1.1. Résistance série:

Nous avons calculé la résistance série à partir de l'inverse de la pente de la courbe I(V) dans la région linéaire, elle est de 2.9 K Ω .

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

III.2.1.2. Facteur d'idéalité et courant de saturation:

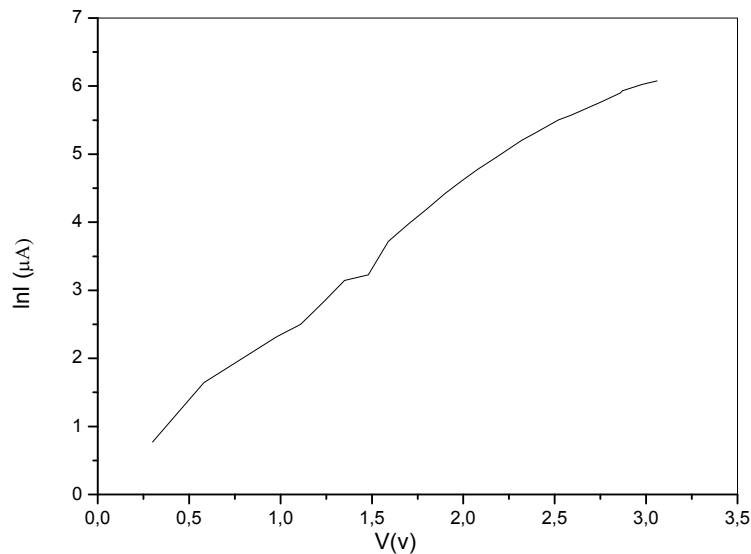


Figure III.9 : Trace de $\ln I$ en fonction de la tension V .

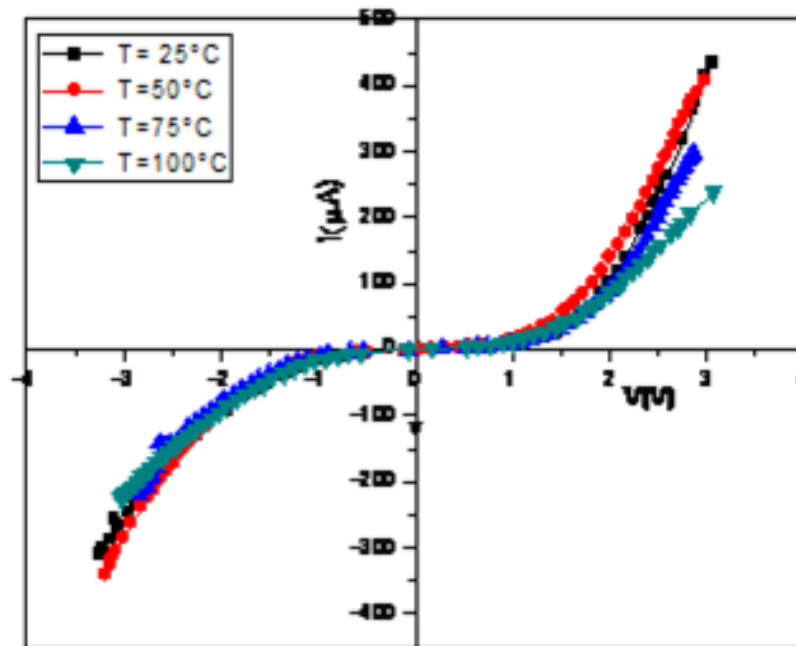
La pente du tracé semi-logarithmique du courant en fonction de la tension nous a permis de calculer le facteur d'idéalité (η) à faible polarisation. Il est de 12.5. Plusieurs auteurs ont rapportés également des facteurs d'idéalités élevés pour des hétérojonctions et même pour des jonctions PN [13-15]. L'origine de cette grande valeur est probablement le contact

métal/pérovskite. En effet, un contact qui n'est pas ohmique peut être modélisé par une série de diodes et de résistances, selon Shah–Li–Schubert [13] le facteur d'idéalité dans ce cas est la somme des facteurs d'idéalités de ces diodes.

Le courant de saturation I_s correspond à l'intersection du tracé avec l'axe des ordonnées. Sa valeur est de $0.84 \mu\text{A}$

III.2.1.3.barrière de potentiel :

Nous avons tracé aussi les caractéristiques $I(V)$ de l'hétérojonction à différentes températures. Elles sont représentées sur la figure III.10, elles sont utilisées en premier lieu pour déterminer I_s à différentes températures et qui sont utilisés a fin de calculer la barrière de potentiel.



FigureIII. 10 : Caractéristiques I-V à différentes températures.

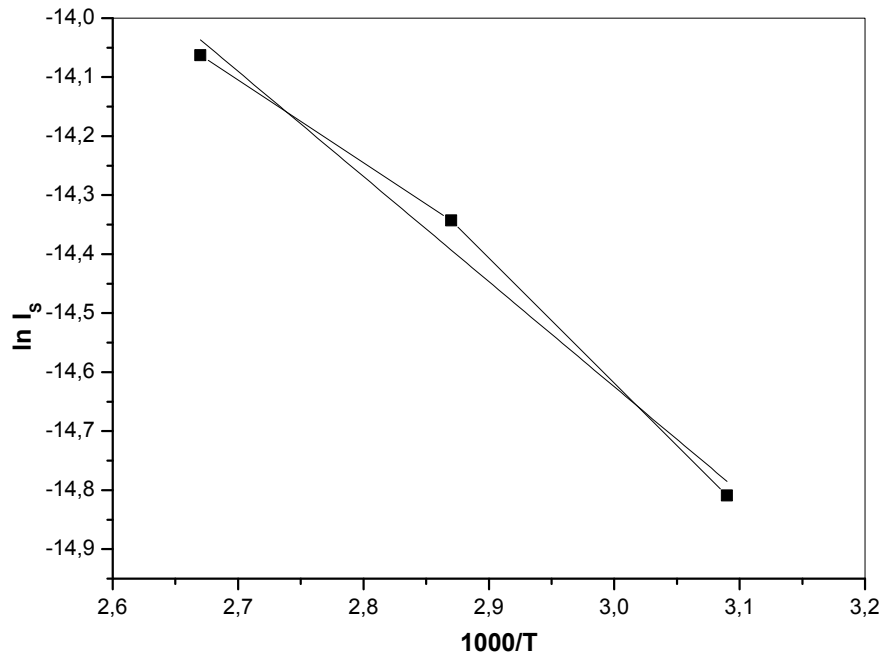


Figure III.11 : Tracé de $\ln I_s$ en fonction de la tension V .

La hauteur de barrière déduite est de 0.1 eV. Sur le tableau II.2, nous avons rapporté les valeurs de la résistance série R_s , le courant de saturation I_s et le facteur d'idéalité n de l'hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ à différentes température.

T (°C)	T=25	T=50	T=75	T=100
R_s (K Ω)	2.9	3.22	4.0	7.14
I_s (μA)	0.84	0.37	0.59	0.78
η	12.50	8	13.80	9.78

Tableau III.2: Variation des paramètres R_s , I_s et n en fonction de la température.

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

III.2.2.Caractéristique $C(V)$ de l'hétérojonction :

Nous avons également tracé la caractéristique $C(V)$. Elle est illustrée sur la figure III. 12. La courbe est une caractéristique typique d'une hétérojonction,

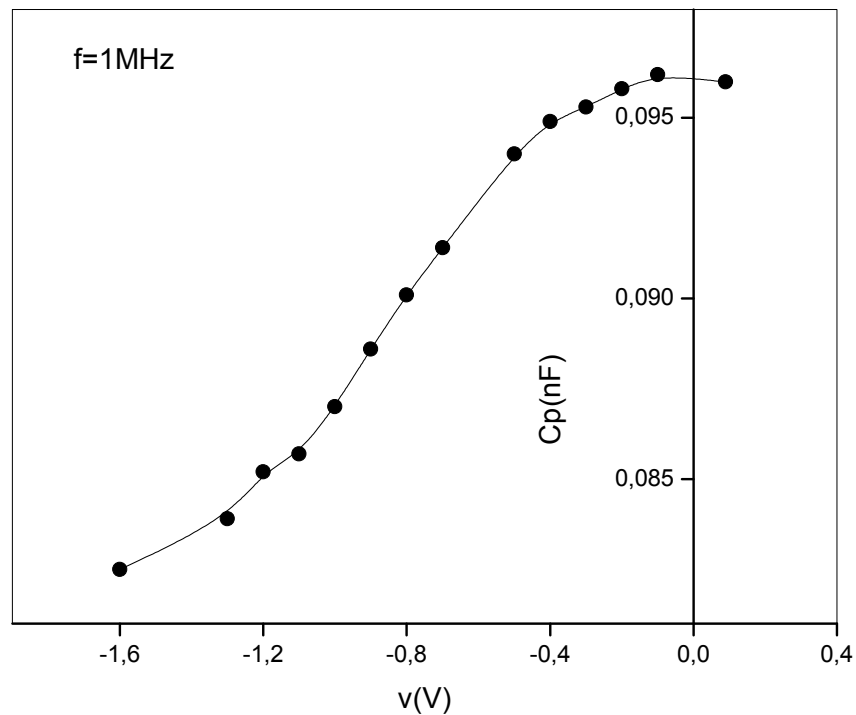


Figure III. 12 : Caractéristique $C(V)$ de la structure réalisée.

Le tracé $(1/C^2)$ (V) d'une telle structure est une droite qui permet de remonter à la barrière de potentiel.

Sur la figure III.13, nous représentons la caractéristique $(1/C^2)(V)$, la barrière de potentiel est l'intersection de la droite avec l'axe des X. Elle est de 0.15V. Cette dernière est en parfait accord avec la barrière d'énergie calculée précédemment.

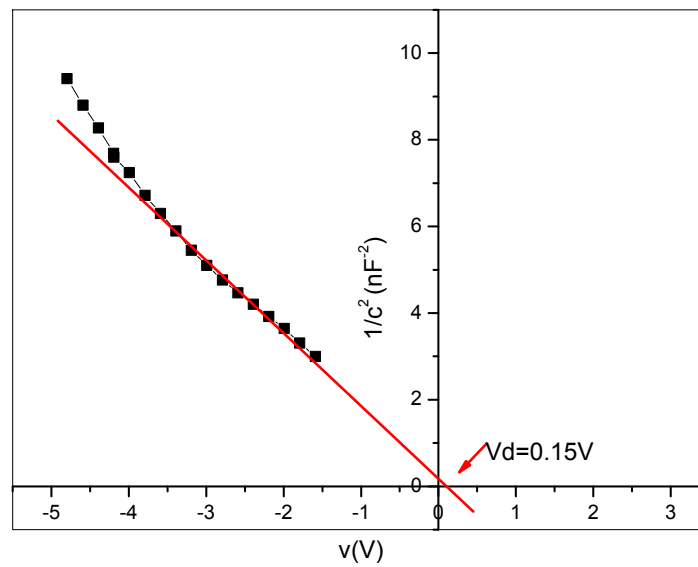


Figure III. 13 : Caractéristique ($1/C^2$) (V) de la structure réalisée.

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés par la réalisation et l'étude de l'hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$.

Pour réaliser cette hétérojonction, nous avons déposé une couche, hybride organique-inorganique méthyle ammonium triode de plomb ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) sur un substrat au silicium monocristallin dopé P, par la technique spin-coating. La conduite expérimentale est détaillée dans ce manuscrit.

Pour étudier les propriétés de la couche déposée, nous avons utilisé plusieurs techniques à savoir ; diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage, le profil-mètre et la spectroscopie UV-Visible.

Le spectre DRX a montré l'apparition des pics localisés aux angles $2\theta = 14.14^\circ$, 20.03° , 24.27° , 28.42° , 31.85° , 40.59° et 43.16° assignés respectivement aux plans (110), (200), (202), (220), (310), (224) et (330). L'émergence de ces pics révèle une structure pérovskite polycristalline tétragonale. Nous avons exploité ce spectre pour déterminer la taille moyenne des cristallites D et les contraintes ε par la méthode Williamson-Hall. Les valeurs trouvées sont respectivement 43.722nm et $5.12549 \cdot 10^{-4}$. Nous avons également déterminé les paramètres de maille a et c .

Le microscope électronique a montré que la couche présente une morphologie particulière et poreuse.

L'investigation par spectroscopie UV-VISIBLE a montré que la couche est absorbante et que l'énergie de gap est de 1.52 eV .

Pour la caractérisation de l'hétérojonction, nous avons utilisé les techniques I-V et C-V. La caractéristique $I(V)$ de la structure réalisée est une caractéristique typique d'une hétérojonction PN. Nous avons également exploité les caractéristiques $I(V)$ et $C(V)$ pour déterminer les paramètres de cette hétérojonction, facteur d'idéalité, courant de saturation, résistance série et la hauteur de barrière. Ils sont respectivement 12.5 , $0.84\mu\text{A}$, $2.9\text{K}\Omega$ et 0.1V .

INTRODUCTION

- [1] W. Schokley, us patent 2 569, 347, 1951.
- [2] A. I. Gubanov, zh. Tekh. Fiz., 21, 304, 1951.
- [3] Kroemer h proc. Ire: 1535-37, 1957.

CHAPITRE I

- [1] y. Xu, l. Zhu, j. Shi, x. Xu, j. Xiao, j. Dong, h. Wu, y. Luo, d. Li and q. Meng, Chemphyschem (2016) 17, pp112-118.
- [2] T. C. Sum & n. Mathews. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics Behind the photovoltaics. *Energy and environmental science*, 7, 2518-2534.
- [3] D. Bi, c. Yi, j. Luo, j-d décoppet, f. Zhang, s. M. Zakeeruddin, x. Li, a. Hagfeld et M. Grätzel. (2016). Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for Solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature*. 16142.
- [4] J-h im, j. Chung, s-j kim & s-j kim. (2012). Synthesis, structure, and photovoltaic Property of a nanocrystalline 2h perovskite-type novel sensitizer (ch₃ch₂nh₃)pb₃. *Nanoscale research letters*, volume 7.
- [5] J-w lee, d-j seol, a-n cho and n-g park. (2014). High-efficiency perovskite solar Cells based on the black polymorph of hc(nh₂)₂ pb₃. *Advanced materials*, 26 (29), 4991-4998.
- [6] <https://fr.slideshare.net/dawnjohnmullassery/perovskite-solar-cells-an-introduction>
- [7] <https://fr.wikipedia.org/wiki/p%C3%A9rovskite>
- [8] Solar generation v^o greenspace-european. Photovoltaic industry association.

- [9] 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).
- [10] N. G. Park. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater. Today (oxford, u. K.)* 18(2), 65-72 (2015).
- [11] Noriko onoda-yamamur, takasuke matsuo, & hiroshi suga. (1990). Calorimetric and Ir spectroscopic studies of transitions in méthylammonium trihalogenoplumbates (ii). *J. Phy. Chem. Solids*, 1383-1395
- [12] H-s jung, & n-g park. (2015). Perovskite solar cells: from materials to devices. *Materials views*, 11 (1), 10–25.
- [13]y. Wang, y. Zhang, p. Zhang and w. Zhang, *phys. Chem* (2015), doi: 10.1039.
- [14] D. B. Mitzi, s. Wang, c. A. Feild, c. A. Chess, & a. M. Guloy. (1994). Conducting Layered organic-inorganic halides containing (1 1 0)-oriented perovskite sheets. *Science*, 267, 1473-1476.
- [15] T. Baikie, y. Fang, j. M. Kadro, m. Schreyer, f.wei, s. G. Mhaisalkar & t. J. White. (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (ch₃nh₃) pbi₃ for solidstate Sensitised solar cell applications. *Journal of materials chemistry a*, 1, 5628-5641
- [16] M. I. Ahmed, a. Habib & s. S. Javaid. (2015). Perovskite solar cells: potentials, Challenges, and opportunities. *Hindawi*
- [17] E. Knittle & r. Teanloz. (1987). Synthesis and equation of state of (mg,fe)sio₃ Perovskite to over 100 gigapascals. *Science*, 235, 668-670.
- [18] N-g park. (2013). Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency Low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *The journal of physical chemical letters*.

- [19] P. Umari, e. Mosconi & filippo de angelis. (2014). Relativistic gw calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites for solar cell applications. *Scientific reports*, 4, 4467
- [20] Global market outlook for photovoltaics until 2019. *Solar power europe*.
- [21] qi wang, yuchuan shao, haipeng xie, lu lyu, xiaoliang liu, yongli gao, and Jinsong huang, applied physics letters 105, 163508 (2014)
- [22] S. D. Stranks, g. E. Eperon, g. Grancini, c. Menelaou, g. E. Eperon, g. Grancini, c. Menelaou, m.j. p. Alcocer, t. Leijtens & henry j. Snaith. (2013). Electron-hole diffusion Lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342, 341-343.
- [23] https://fr.wikipedia.org/wiki/enduction_par_trempage
- [24] D . Kerdoud , preparation par electrochimie et cvd ultrasonore de couches de tio2 en vue De la depollution de l'eau etude cristallographique et electrochimique , thèse de magiste , université constantine 1, 2005
- [25] D.w. palmers, edition mir (2000).
- [26] https://fr.wikipedia.org/wiki/enduction_centrifuge#/media/file:spincoating.svg
- [27] C. D. Poweleit, l. M. Smith and b. T. Jonker: physical review b 55(8) (1997) 5062-5064.
- [28] A. Goetzberger and al, crystalline silicon solar cells, john wiley & sons ltd, england, (1998)
- [29] Sze 2007] m. Sze, « physics of semiconductors devices », 3rd edition, newyork, wiley, 2007
- [30] Goetzberger, j. Knobloch, b. Voss, 'crystalline silicon solar cells', wileyengland, (1998)
- [31] Francis lévy, « traité des matériaux : physique et technologie des semi-conducteurs » vol. 18, presses polytechniques et universitaires romandes, 1995

- [32] D. Macdonald and I. J. Geerligs, "recombination activity of interstitial iron and other Transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon," *appl. Phys. Lett.* 85, 4061 (2004)
- [33] Von allmen 1995 m. Von allmen, a. Blatter, « laserbeam interactions with materials: physical principles and applications », 2nd edition, springer, newyork, 1995
- [34]] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/silicium](http://fr.wikipedia.org/wiki/silicium)
- [31] Francis lévy, « traité des matériaux : physique et technologie des semiconducteurs » vol. 18, presses polytechniques et universitaires romandes, 1995
- [35] S. Gall et al, « semi-conducteurs for solar cell applications », *progression materials science*, (1991), 205-418
- [36] P. Cazenave « modélisation du transistor bipolaire intégré » dispositifs à hétérojonctions, hermès (traité egem), vol 2, 2004-2005.
- [37] Kroemer h. « theory of a wide gap emitter for transistors » *proc. Ire*: 1535-37, 1957.
- [38] Henry mathieu, « physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques ». Quatrième édition, masson, 2001
- [39] Khelifi samira, « modélisation d'une cellule solaire gal-xalxas(n)-gaas(i)- gaas(p) »
- [40] P. Viktorovitch « les composants de l'électronique et de l'optoélectronique intégrés » *revue de physique appliquée*, vol 25, pp.895-914, 1990
- [41] R. L. Anderson, *solid state electron.* 5, (1962) 341
- [42] R. H rediker, s. Stopek, and j. H. Ward. *Solid state electron.* 7, (1964) 621
- [4 3] D.bimberg, m.g.rundmann, n.n.ledentsov, «quantums dots heterostructures ». Wiley, 2001

- [44] Hichem lekiket : memoire de elaboration et caractérisation des Hétérojonctions à base de couches minces de zno et zns. Universite mentouri – Constantine.2008.
- [45] S. Al-heniti, r. I. Badran, a. A. Al-ghamedi, and f. A. Al-agel, “electrical Properties of p-si/n-zno nanowires heterojunction devices”, advanced science, Lettersvol. 4(2011) 1–5.
- [46] H.mathieu, ed masson (1987)
- [47] Schroeder d new york :wiley(1990)
- [48] M. Lyakas, r. Zaharia, and m. Eizenbergj. Appl. Phys. 78(9), (1995)
- [49] C. Mu and s. J. Fonash ieeelectron device lett. Vol. Ed1-6, p.410, (1985)
- [50] Hovel hj solar cells.in :willardson rk ,beer ac, editors vol .11.new york: academic press(1975)
- [51] Hood, d. Hoffman, y. Wei, f. Fuchs and m. Razeghi appl. Phys. Lett., 88, 052112 (2006)

CHAPITRE II

- [1] K. Mouhli, k.taraft, "élaboration des couches minces de zno et de zno:al par le procédé sol-gel", mémoire dea, université de bejaia (2010).
- [2] D. Bao, h. Gu, a. Kuang, thin solid films 312, (1998) 37-41.
- [3] Jin hyuckheo,jun hong noh, tarak n. Mandal, choong-sun lim, jeong ah Chang, yong hui lee, hi-jung kim, arpitaskar, and sang il seek,/efficient Inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound And polymeric hole conductors, nature photonique,doi: 10.1038/nphoton.2013.80
- [4] 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.

- [5] N. S. Ramgir, y.k.hwang, i .s. Mulla,j. Chang, “effect of particle size and strain In nanocrystalline sno according to doping concentration of ruthenium. “solid state Sci.8(2006) 162-359.
- [6] S. Bulou, synthèse de couches minces de sicc par dépôt chimique en phase Vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés Dans le mélangen2/ar/ch4/h2/hexaméthylsilazane, thèse de doctorat, université henri Poincaré, nancy, (2010).
- [7] Thèse de doctorat en sciences en : physique, option : sciences des matériaux « élaboration et caractérisation des couches minces de zno dopées cobalt et indium » présenté par : mr. Said benramache d’université mohamed khider – biskra(2012).
- [8] <https://www.slideshare.net/mizgeenmohammad/uvvisible-spectroscopy>.
- [9] O.i. semenova, e.s. yudanova, n.a. yeryukov, y.a. zhivodkov, t.s. shamirzaev, e.a. Maximovskiy, s.a. gromilov and i.b. troitskaia, journal of crystal growth 462 (2017) 45–49.
- [10] S. Menakh, contribution à l'étude des propriétés de films zno, mémoire de magister, université constantine 1, algérie, 2010.
- [11] Charles s. Wiliams and orvillia. Bechlund, a short course for engineers and Scientists, johnwiley et sons (1972).
- [12] M. Sima, e. Vasileb and ma. Sima, materials research bulletin 89 (2017) 89-96.
- [13] Stenzel, o. (2005). *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. Springer. P. 214. *Isbn 978-3-540-27905-1*
- [14] Tauc, j. (1968). "optical properties and electronic structure of amorphous ge and si". *Materials research bulletin*. 3: 37–46.
- [15] T. Gungor, h. Tolunay., j. Non-cryst. Solids. 282 (2001) 197-202.
- [16] T. A. Sagade, r. Sharma, sensors and actuators b 133 (2008) 135-143.

CHAPITRE III

- [1] A. S. Benjamin, j. Foley, j. J. Choi, and m.c. gupta, j . Appl. Phys. 119 (2016) 074101
- [2] J. J. Choi, x. Yang, z. M. Norman, s. J. L. Billinge and j. S. Owen, nano lett. 14 (2014).127–133
- [3] 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.
- [4]] J. Qiu, y.qiu, k. Yan, m. Zhong, c. Mu, h. Yana and s. Yang, nanoscale 5 (2013)3245
- [5] J. Kim, n. Parkb, j. S. Yun, s. Huang, m. A. Green and a. W.y. ho-baillie, solar energy materials & solar cells 162 (2017) 41–46.
- [6] C. Barugkin, j. Cong, t. Duong, s. Rahman, h. T. Nguyen, d. Macdonald, t.p. white and kylie
- [7] Jin hyuckheo, jun hong noh, tarak n. Mandal, choong-sun lim, jeong ah Chang, yong hui lee, hi-jung kim, arpitaskar, 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
- [8] 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.
- [9] Yantao shi ,ch₃nh₃pbi₃ and ch₃nh₃pbi₃-xclx in planar or mesoporous perovskite solar cells: comprehensive insight into the dependence of architecture on performance. The journal of physical chemistry c. ,2015
- [10] Ki-hwan hwang,the influence of dmsO and ether via fast-dipping treatment for a perovskite solar cell, solar energy materials and solar cells
- [11] Sun et al “the origin of high efficiency in low-temperature solution-processable Bilayer organometal halide hybrid solar cells” energy environ. Sci., 2014, 7, 399

[12] Saikie, t. ; fang, y. ; kadro, j. M.; schreyer, m.; wei, f. ; mhaisalkar, s. G. ; graetzel, m.; white, t. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (ch₃nh₃)pb₃ for solidstate sensitised solar cell applications. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 5628–5641.

[13] J. M. Shah, y.-l. Li, th. Gessmann and e. F. Schubert, j. Of appl. Phys., 94(200 3)2627.

[14] M. Ben-chorin, f. Moller and f. Koch, j. Appl. Phys., 77 (1995) 4482

[15]] M. Jing-jing, j. Ke-xin, l.bing-cheng, f. Fei, x. Hui, z.chao-chao and c.

Chang-le, chin. Phys. Lett.,27(2010)107304

ملخص :

قمنا في هذا العمل بتحضير ودراسة وصلة غير متجانسة $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$. واعتمدنا في تحضير هذا الوصلة على ترسيب طبقة $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ علي مسند من السليسيوم أحادي البلور بتقنية الطرد المركزي. في بداية التشخيص قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية لطبقة $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (البنوية و البصرية). باستعمال الأشعة السينية تبين أن البنية متعددة البلورات رباعي الزوايا. أما الكشف بواسطة المسح المجهر الإلكتروني بين بأن السطح يحتوي على بعض المسامات بينما أظهر التحليل الطيفي البصري بان الطبقة ذات فجوة بصرية تقدر ب 1.52 eV ومعامل امتصاص عالي. قمنا بدراسة الوصلة بواسطة تقنيتي I-V و C-V.

الكلمات المفتاحية: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ، السليسيوم أحادي البلور، الوصلة، الطرد المركزي.

Résumé:

L'objectif de ce travail est la réalisation et l'étude d'une hétérojonction $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$. Pour cela, nous avons déposé une couche hybride organique-inorganique de méthyle ammonium triode de plomb sur un substrat au silicium monocristallin, par spin-coating.

La caractérisation structurale par DRX du film élaboré a confirmé la structure pérovskite tétragonale avec une orientation privilégiée selon le plan (110). Cependant, le microscope à balayage a révélé une surface rugueuse, non homogène et poreuse.

La Spectroscopie UV –visible a montré que le film $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposé a de bonnes propriétés optiques adéquates pour la conversion photovoltaïque, une énergie de 1.52 eV et un coefficient d'absorption de 5.10^4 cm^{-1} . En revanche, l'étude de l'hétérojonction a été faite par les techniques I-V et C-V et qui ont permis de déterminer les paramètres électriques de l'hétérojonction.

Mots Clés: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, silicium monocristallin, hétérojonction, spin-coating.

Abstract:

The objective of this work is the realization and the investigation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ heterojunction. The realization was made by the deposition of hybrid organic-inorganic ammonium methyl lead triode thin film on P doped crystalline silicon substrate, by spin-coating. The structural characterization by XRD of the deposited film revealed a perovskite tetragonal structure with a preferential orientation along the (110) plane. The scanning microscope showed that the deposited layer is porous.

UV-visible spectroscopy showed that the deposited $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film has good optical properties suitable for the photovoltaic conversion; gap energy of 1.52eV and an absorption coefficient of $5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$. For heterojunction investigation, we have used I-V and C-V techniques.

Keywords: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, crystalline silicon, heterojunction, spin-coating.