

# **Matériaux et techniques de dépôt**

Les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de pérovskite hybride dépendent fortement de la procédure de fabrication, de la microstructure et des structures électroniques des matériaux utilisés [129]. Pour cette raison, le contrôle de chaque étape du procédé de fabrication de la cellule est primordial. Dans cette partie de la thèse, nous présentons les techniques utilisées pour élaborer et déposer les différentes couches du dispositif solaire à base de pérovskite hybride (le ZnO compact, le ZnO nanostructuré, la couche de pérovskite hybride et le transporteur de trous).

## 1. Dépôt de ZnO par voie électrochimique

La préparation du ZnO par voie humide apparaît comme une voie de synthèse attractive répondant parfaitement à la demande de réduction des coûts imposée par l'industrie photovoltaïque. Parmi ces méthodes à bas coûts, nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de synthétiser le ZnO par voie électrochimique, car cette technique permet un contrôle accru de ses propriétés optoélectroniques et de sa morphologie.

### 1.1. Préparation du substrat

Le substrat sur lequel est électrodéposée la couche de ZnO est un verre recouvert d'un oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) commercial recouvert ou non d'une fine couche de ZnO intrinsèque (i-ZnO) déposée par pulvérisation cathodique. Le substrat verre/FTO de taille  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  est tout d'abord gravé comme présenté sur la *Figure II- 1*, de manière à éliminer une partie du FTO afin de déporter les contacts électriques avant de la cellule finale. La gravure est effectuée par voie chimique en faisant réagir de la poudre de zinc avec de l'acide chlorhydrique sur la surface à graver. Dans ce procédé, grâce à un transfert d'électrons du zinc vers le FTO, la surface de ce dernier devient chargée négativement et va ainsi réagir avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui vont être réduits en atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène vont alors diffuser dans le FTO et réduire les ions  $\text{Sn}^{4+}$  en étain métallique cassant ainsi la structure du FTO. Le substrat est alors rincé successivement dans du détergent (Hellmanex III), de l'eau ultrapure, l'éthanol et enfin l'acétone. Une couche de ZnO intrinsèque d'épaisseur variable est alors déposée ou non par pulvérisation cathodique à température ambiante.

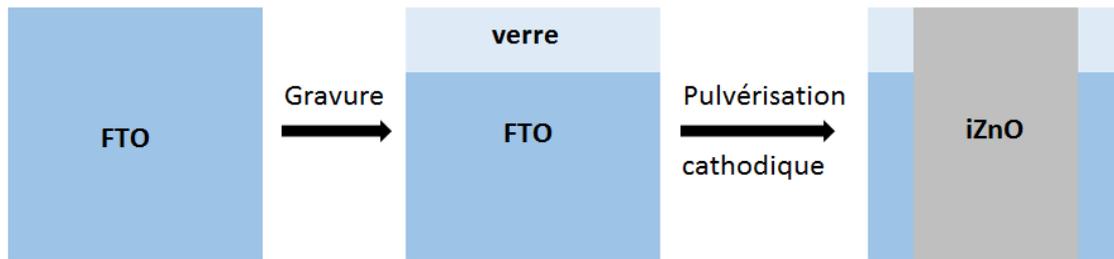


Figure II- 1 : Schéma de la gravure du verre/FTO et dépôt du i-ZnO

## 1.2. Conditions expérimentales

### 1.2.1. Montage expérimental

Les électrodépôts sont réalisés dans un réacteur électrochimique, avec un montage à trois électrodes connectées à un potentiostat Biological Instruments. La Figure II- 2 présente le montage expérimental.

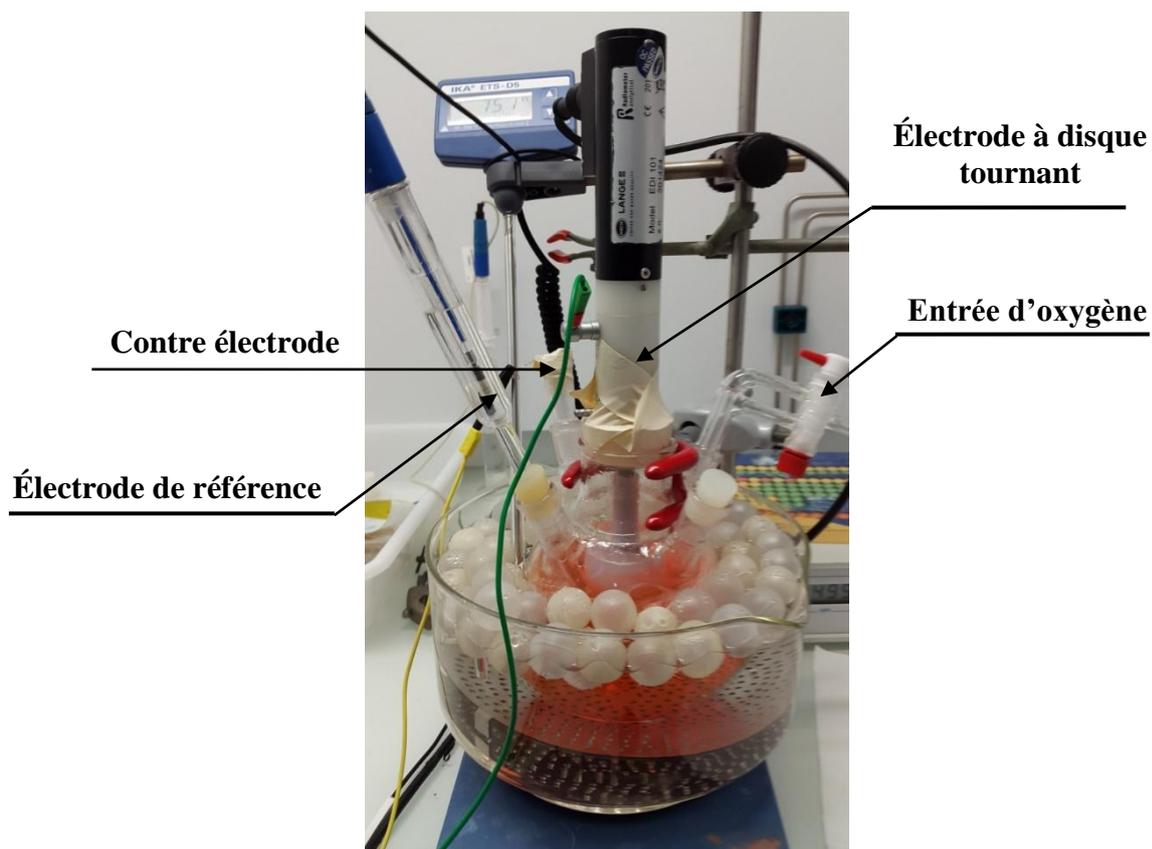


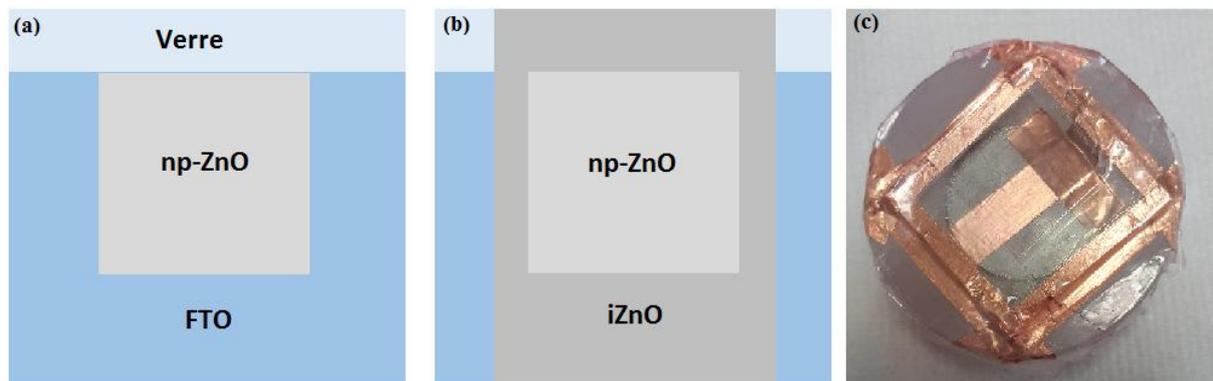
Figure II- 2 : Photographie du montage d'électrodépôt du ZnO nanoporeux.

La contre électrode est un fil de platine. Un décapage à l'acide nitrique est systématiquement effectué avant chaque électrodépôt afin d'éliminer l'accumulation d'éventuels dépôts parasites à sa surface qui ont tendance à altérer les contacts électriques.

L'électrode de référence est, dans notre cas, au sulfate mercurique (ESM) possédant un potentiel de 0.656 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène (NHE) à 25 °C. Cette dernière est placée dans un compartiment séparé du bain électrochimique contenant une solution saturée en sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) afin d'éviter les fluctuations du potentiel avec la température.

L'électrode de travail qui est constituée d'un substrat verre/TCO avec une surface active carrée de surface  $0.64 \text{ cm}^2$  délimitée par un scotch électrochimique inactif est placée sur une électrode à disque tournant (*Figure II- 3*). Le contact électrique entre le substrat et l'électrode de travail est établi à l'aide d'un scotch de cuivre. La vitesse de rotation fixée à 500 rpm de l'électrode tournante a été optimisée dans le cadre de travaux de thèse réalisés précédemment à l'IRDEP par S. Haller portant sur l'étude de cellules à colorant [112-114]. Cette vitesse assure l'obtention d'un dépôt homogène avec des vitesses de croissance importantes.

La température du bain électrochimique est fixée entre 75 °C et 80 °C à l'aide d'un thermostat. Un bullage d'oxygène gazeux  $O_2$  est effectué dans la solution 30 min avant l'électrodépôt et maintenu pendant.



*Figure II- 3 : Délimitation de la surface active de dépôt du ZnO nanoporeux (np-ZnO) sur (a) verre/FTO, (b) verre/FTO/i-ZnO et (c) Photographie du substrat placé sur le porte échantillon de l'électrode tournante.*

L'application d'un potentiel fixé par le potentiostat entre les électrodes de travail et de référence permet d'électrodéposer le ZnO (ce point est discuté dans le chapitre III). L'évolution du courant est suivie au cours du temps et l'épaisseur de la couche de ZnO est contrôlée via le contrôle de la quantité de charge échangée entre l'électrode de travail et la contre électrode.

### 1.2.2. Composition du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel est composé d'un électrolyte support (KCl), d'un précurseur oxygéné ( $O_2$  ou  $NO_3^-$ ), et d'un sel de zinc ( $ZnCl_2$  ou  $Zn(NO_3^-)_2$ ) dissous en solution dans l'eau ultrapure (18.6 Mohm.cm) [130, 131]. D'autres précurseurs oxygénés tels que le peroxyde d'hydrogène peuvent également être utilisés. Cependant, l'oxygène moléculaire est très intéressant car il possède une cinétique de réduction élevée et ne forme pas de sous-produits [132, 133]. Il a été montré lors d'études précédentes que l'ajout d'un colorant dissous en solution, permet de structurer la couche de ZnO [50, 134]. Deux agents structurants organiques ont été étudiés dans cette thèse : l'éosine Y qui permet de donner une structure nanoporeuse au ZnO et la Rhodamine B dont l'influence sur la structure du ZnO a été étudiée en fonction du potentiel appliqué (Figure II- 4). La morphologie, la taille des cristallites ainsi que leur orientation sont fonction de la nature du colorant ajouté, mais dépendent également de leur concentration, de la température et du potentiel appliqué [49].

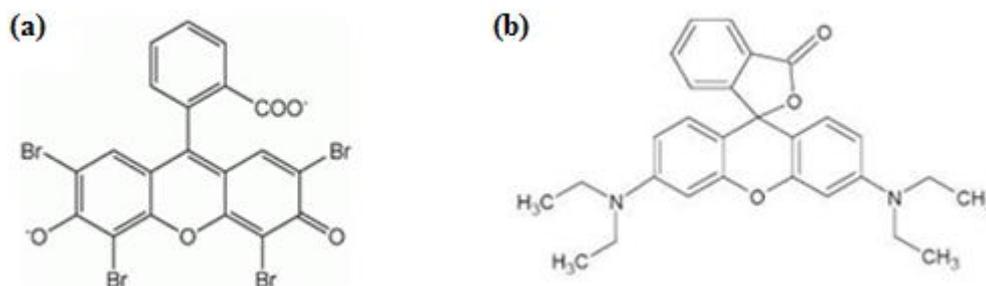


Figure II- 4 : Structure moléculaire de (a) l'éosine Y et (b) la rhodamine B.

Dans cette thèse, les couches de ZnO ont été électrodéposées dans des milieux contenant des électrolytes supports de natures différentes : en milieux chlorés et nitrate. Les différentes espèces du milieu réactionnel ont été introduites dans les concentrations suivantes [50, 134-136] :

*En milieu chloré :*

- KCl : 0.1 M
- $ZnCl_2$  : 5 mM

Ajout ou non d'éosine Y ou Rhodamine B dans le cas de ZnO nanostructuré : 50  $\mu$ M. L'agent structurant est injecté dans le milieu à  $t=0$  s. La concentration de l'éosine a été déterminée par Pauporté et al. comme étant celle permettant de maximiser la surface spécifique de la structure mésoporeuse [137].

*En milieu* nitrate :

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  : 0.1 M

Dans ce cas, le nitrate de zinc va jouer à la fois le rôle de précurseur oxygéné (par la réduction des nitrates) et source de  $\text{Zn}^{2+}$ .

À la fin de l'électrodépôt du film de ZnO structuré, celui-ci est transparent au moment de son retrait de la solution puis devient rapidement rouge lorsqu'il est au contact de l'air. Ce changement de couleur est dû à l'oxydation de l'éosine ou de la rhodamine contenue dans les pores du ZnO par l'oxygène ; ce qui permet à ces colorants de retrouver leur état oxydé que l'on peut reconnaître à travers la coloration rouge (*Figure II- 5*) [49].



*Figure II- 5 : Photographie du film de ZnO nanoporeux juste après son retrait du milieu réactionnel.*

### **1.2.3. Post-traitement**

L'électrodépôt étant effectué à une température de 80 °C, le retour à température ambiante lorsque le film est retiré du bain électrolytique et exposé à l'air provoque un « choc thermique ». Celui-ci se traduit par la formation de profondes craquelures sur le dépôt. Dans le but de minimiser au maximum ce phénomène, après retrait du bain électrochimique, le film est immédiatement introduit dans un bain d'eau préchauffé à 80 °C puis laissé refroidir à température ambiante. Afin que le ZnO structuré puisse être utilisé comme contact de type n dans les cellules solaires à base de pérovskite, il est nécessaire de désorber le colorant contenu dans la structure. Son retrait permet la création de pores. Le matériau contenant le colorant est ainsi introduit dans une solution tampon carbonate basique à pH 10,5 contenant  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Lorsque le film est laissé sous lumière ambiante dans la solution basique, le colorant se désorbe de manière très lente pendant plusieurs heures. L'ajout d'une source lumineuse permet d'accélérer de manière considérable le phénomène, le film redevenant transparent en seulement 30 min.

### 1.3. Mécanisme réactionnel

#### 1.3.1. Sans agent structurant

L'électrodépôt de ZnO est régi par un mécanisme en deux étapes. Lors de la première étape, si le potentiel cathodique appliqué entre les électrodes de travail et de référence est suffisamment élevé en valeur absolue, l'oxygène ou les ions nitrates (en fonction de la nature du milieu) vont être réduits suivant les réactions (1) ou (1') respectivement, à proximité du substrat, formant des ions hydroxydes OH<sup>-</sup>. Cela induit alors une augmentation du pH local au niveau de l'électrode de travail [138]. Provoquant la précipitation des ions Zn<sup>2+</sup> en hydroxyde de zinc (II) qui se déshydrate par la suite pour donner du ZnO (réaction (2)). La précipitation nécessite de travailler à une température suffisamment élevée supérieure à 55 °C [131, 139].



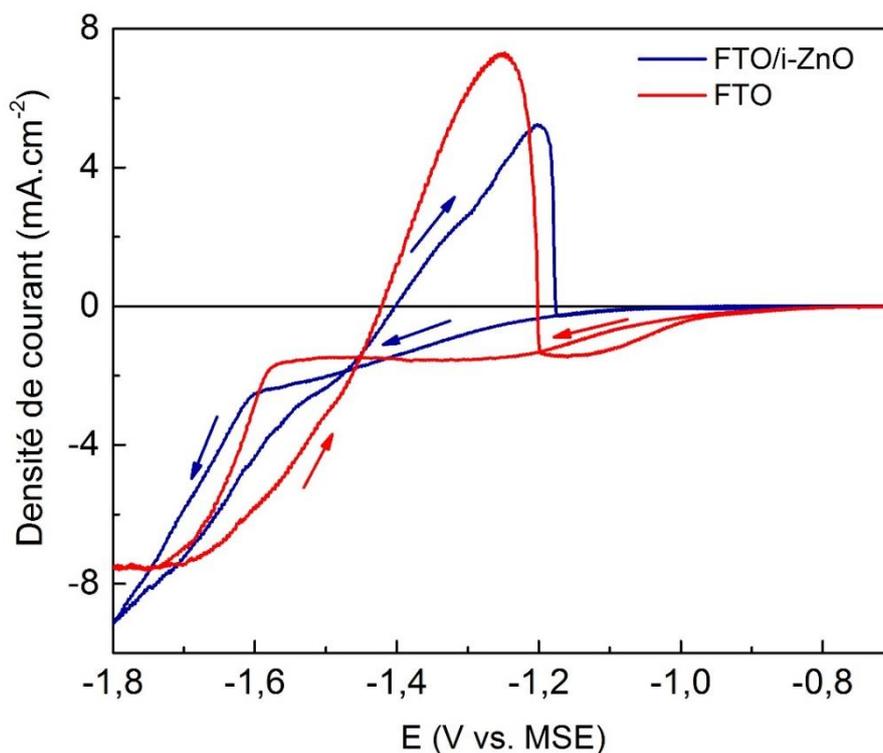
Ou



Dans le milieu nitrate, les sels Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> jouent deux rôles, celui de précurseur oxygéné et de source de Zn<sup>2+</sup>.

Les *Figure II- 6 et Figure II- 7* présente les voltampérogrammes réalisés sur des surfaces de FTO et de i-ZnO dans les milieux réactionnels suivants :

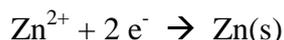
- KCl (0.1 M) + ZnCl<sub>2</sub> (5 mM) + bullage O<sub>2</sub>
- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.1 M).



**Figure II- 6 :** Voltampérogrammes réalisés sur un substrat de FTO (courbe rouge) et FTO/i-ZnO (courbe bleue) dans une solution de KCl + ZnCl<sub>2</sub> saturée en oxygène à 75 °C et enregistrés à 50 mV.s<sup>-1</sup>.

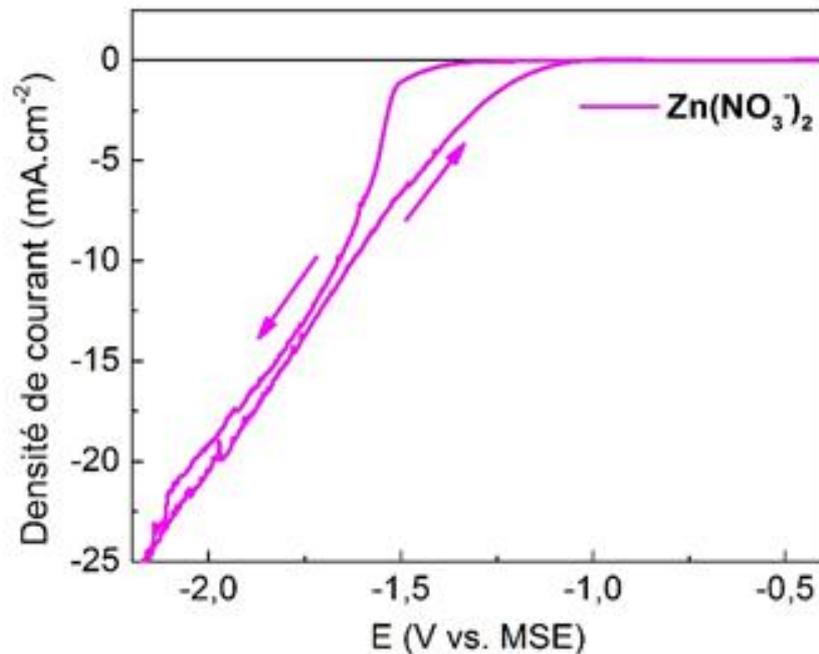
Nous pouvons observer sur les voltampérogrammes une augmentation du courant cathodique caractéristique de la réduction de l'oxygène à partir d'un potentiel de -0.8V/ESM dans le cas d'un substrat de FTO. Le courant se stabilise ensuite à -1.5 mA.cm<sup>-2</sup> à partir d'un potentiel de -1.2V/ESM, faisant paraître un palier indiquant que la réaction est limitée par la diffusion. Par contre sur une électrode de FTO/i-ZnO le potentiel de réduction de l'oxygène est décalé vers des potentiels plus cathodiques, à -1 V/ESM dans le cas présent. Le courant cathodique augmente jusqu'à un potentiel de -1.5 V/ESM et se stabilise -2.5 mA.cm<sup>-2</sup>.

La présence d'une source de zinc dans la solution (ZnCl<sub>2</sub>) provoque l'apparition d'un courant cathodique supplémentaire lorsque le potentiel atteint -1,5 V/ESM, caractéristique de la réduction des ions Zn<sup>2+</sup> en zinc métallique selon la réaction suivante :



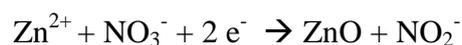
Lors du balayage retour, un pic d'oxydation apparaît à -1,3 V/ESM dans le cas du FTO et à -1,2 V/ESM dans le cas du FTO/i-ZnO correspondant à l'oxydation du zinc métallique précédemment formé.





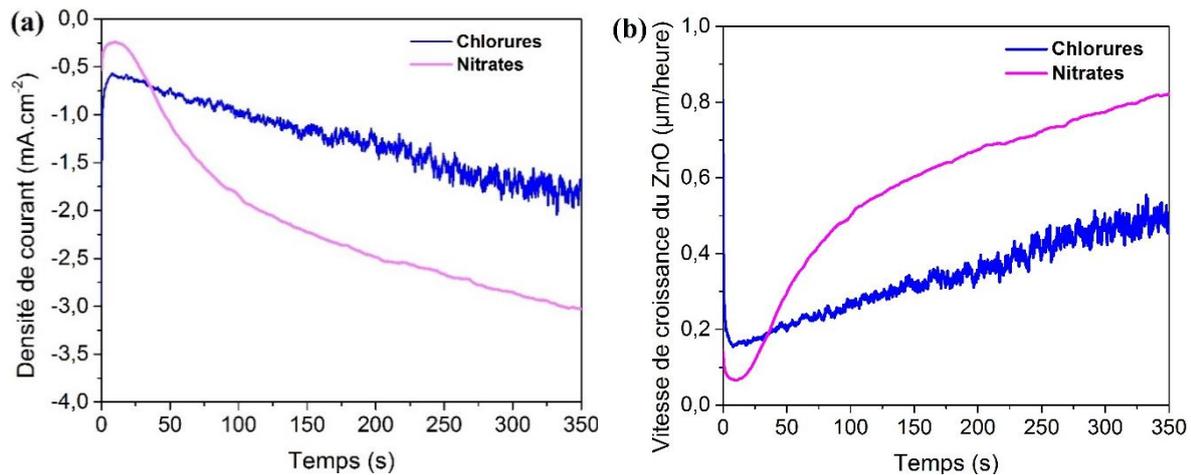
**Figure II- 7 :** Voltampérogrammes réalisés sur un substrat FTO dans une solution de  $Zn(NO_3)_2$  à 75 °C et enregistrés à 50  $mV.s^{-1}$ .

En un milieu nitrate (*Figure II- 7*) le dépôt de ZnO ne peut avoir lieu que pour des potentiels inférieurs à -1.2 V/ESM, potentiel à partir duquel les ions nitrates se réduisent. De plus, il a été reporté par Yoshida et al. [140], que la réduction des nitrates requiert la présence des ions  $Zn^{2+}$ . Une telle dépendance de la réduction des nitrates mène à considérer une réduction couplée des nitrates et des ions  $Zn^{2+}$  comme exprimée ci-dessous :



Enfin, il est aussi possible de noter la disparition de la vague caractéristique de réduction des ions  $Zn^{2+}$  en zinc métallique même à des potentiels très cathodiques dans cette solution [140]. Cela justifie donc la disparition du pic d'oxydation attribué à l'oxydation de Zn(s) produit lors du balayage aller, observée dans le cas d'une solution chlorée.

La *Figure II- 8* compare l'évolution des densités de courant et les vitesses de dépôt mesurées au court du temps en fonction du milieu de dépôt lorsque ce dernier est effectué sur un substrat de FTO à un potentiel de -1.4 V/ESM.

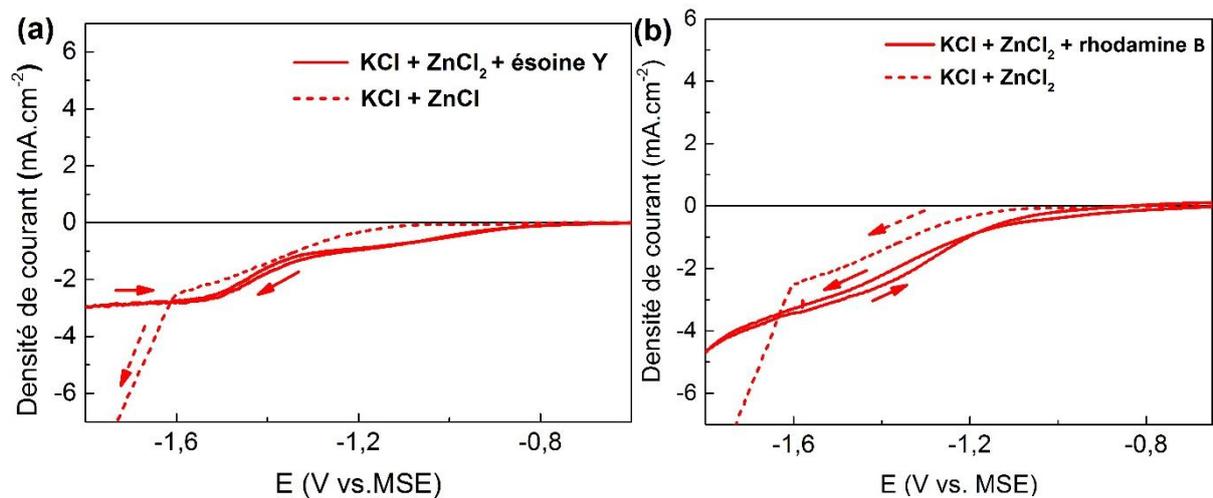


**Figure II- 8 :** (a) Densité de courant et (b) vitesse de croissance du ZnO en fonction du temps dans un milieu chloré et nitrate lorsque le ZnO est électrodéposé sur un substrat de FTO.

Quelque soit le milieu dans lequel a lieu le dépôt, les chronoampérogrammes présentés sur la *Figure II- 8.a* adoptent la même allure. La densité de courant diminue en valeur absolue durant les premières étapes de la croissance, durant la phase de nucléation, puis augmente. L'allure de la densité de courant est caractéristique d'une croissance tridimensionnelle avec une apparition de nucléis à la surface du substrat qui grossissent puis coalescent. Malgré un potentiel de dépôt fixé à -1.4 V/ESM, les densités de courant sont plus grandes en milieu nitrate ce qui impacte donc sur la vitesse de croissance du ZnO représentée sur la *Figure II- 8.b*. Il faut moins de 2 min pour que la vitesse de croissance atteigne 0.5 μm/heure en milieu nitrate, là où il faut 5 min en milieu chlorure. En effet, celle-ci est plus élevée dans un milieu nitrate puisque la quantité de précurseurs d'oxygène y est plus élevée. Dans un milieu chloré la quantité d'oxygène moléculaire dissous est de l'ordre de  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  M alors que la quantité de nitrate dans l'électrolyte est beaucoup plus élevée (0.1 M).

### 1.3.2. Avec agent structurant

La *Figure II- 9* présente des voltampérogrammes réalisés sur un substrat de FTO dans un milieu réactionnel contenant des sels de KCl, de ZnCl<sub>2</sub> et un agent structurant (éosine ou rhodamine).



**Figure II- 9 :** Voltampérogrammes réalisés sur FTO dans une solution de KCl + ZnCl<sub>2</sub> (de concentration 0.1 M et 0.5 mM respectivement) saturée en oxygène à 75 °C mesurés à 50 mV.s<sup>-1</sup> en présence d'un agent structurant (a) éosine (50 μM) et (b) rhodamine (50 μM).

En présence d'éosine Y dans le milieu réactionnel (Figure II- 9.a), une nouvelle vague de réduction apparaît à partir de -1,35 V/ESM caractéristique de la réaction de réduction de l'éosine Y. L'éosine se réduisant de manière réversible à un potentiel de -1,35 V/ESM, est capable de former sous sa forme réduite Y<sup>2-</sup> des complexes stables avec Zn<sup>2+</sup> [141, 142]. L'insertion de ces complexes lors de la croissance et leur élimination lors d'un post-traitement permet la croissance d'un film nanoporeux avec une porosité ouverte. Le potentiel appliqué doit être suffisamment négatif pour permettre la réduction de l'éosine Y tout en restant supérieur à -1.5 V/MSE afin d'éviter la formation de zinc métallique par la réduction des ions Zn<sup>2+</sup>. L'application d'un potentiel de -1,4 V/ESM permet ainsi de déposer du ZnO de morphologie nanoporeuse. Le ZnO formé dans ces conditions est naturellement dopé n à cause de la présence de défauts intrinsèques (atomes interstitiels de zinc et lacunes d'oxygène), mais également de l'éventuelle insertion d'ions chlorure sur des sites oxygène en provenance de l'électrolyte.

Le remplacement de l'éosine Y par la rhodamine β dans l'électrolyte a été étudié dans le but de synthétiser d'autres types de géométries, avec notamment des pores plus ouverts.. L'ajout de la rhodamine β ne fait pas apparaître de nouvelle vague de réduction sur le voltampérogramme lors du balayage aller (dans le sens des potentiels cathodiques). Dans cette étude, des dépôts de ZnO en présence de rhodamine β ont été effectués à différents potentiels : -1.1, -1.2, -1.3, -1.4, -1.5 et -1.6 V/ESM. Il a été expérimentalement constaté que lorsque le potentiel imposé est inférieur à -1.3 V/ESM en valeur absolue, les dépôts sont

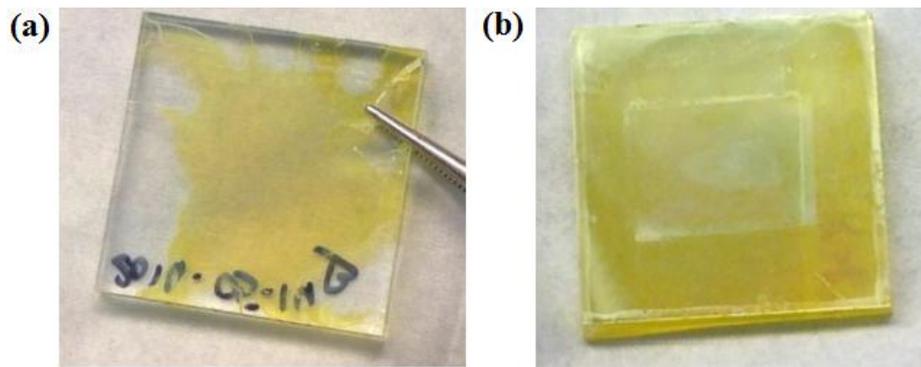
transparents à la sortie du bain et le reste malgré une longue exposition à l'air. A ces potentiels la rhodamine ne semble pas s'insérer dans le ZnO électrodéposé. Par contre pour des potentiels supérieurs ou égaux à -1.3 V/ESM en valeur absolue, les dépôts prennent une couleur rose pendant le dépôt.

## 2. Synthèse et dépôt de la pérovskite

Dans la littérature plusieurs types de dépôt sont décrits, nous avons choisi la technique de dépôt en solution par spin-coating qui reste la méthode la moins coûteuse et est beaucoup plus simple à mettre en œuvre malgré les nombreux paramètres à contrôler. Cette partie présente les méthodes de dépôts de la pérovskite utilisées, sur différents types de substrats ainsi que les différentes étapes correspondant à la préparation des substrats et des solutions. L'étude a été menée avec une seule composition de pérovskite hybride : la pérovskite iodée  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Un point important à noter est que toutes les étapes citées ci-dessous ont été réalisées sous atmosphère ambiante. Des paramètres tels que le taux d'humidité ou la température n'ont pas été contrôlés de manière stricte.

### 2.1. Préparation des substrats

Les dépôts de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  présentés dans cette thèse sont réalisés sur des substrats de ZnO préalablement déposés par les méthodes détaillées ci-dessus. La pérovskite est déposée sur des substrats de type Verre/FTO/i-ZnO compact ou sur des substrats du type verre/FTO/ZnO nanostructuré selon l'architecture visée (plane ou nanostructurée). Le substrat de ZnO est préalablement recuit à 150 °C pendant 30 min. En effet, comme le montre la *Figure II- 10*, un traitement thermique améliore nettement la mouillabilité du ZnO permettant un dépôt sur l'ensemble de la surface du substrat. Le recuit peut être substitué par un traitement UV-ozone pendant 15 min afin d'éliminer les particules organiques à la surface du ZnO. Dans le cas du ZnO électrodéposé, le recuit à 150 °C, a également pour but d'éliminer d'éventuelles traces d'eau restantes après l'étape d'électrodépôt qui a lieu en milieu aqueux. Ces résidus d'eau sont susceptibles d'entraîner la dégradation de la pérovskite et pouvant même empêcher sa formation.



**Figure II- 10 :** Dépôt de  $PbI_2$  sur un substrat de  $ZnO$  (a) non recuit à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  et sans traitement UV-ozone et (b) avec recuit à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ou traitement UV.

Après cette première étape, la température du substrat est abaissée à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  qui est également celle de la solution afin de permettre la formation d'une couche homogène. Si la différence de température entre le substrat et la solution est trop importante, une évaporation trop rapide du solvant est à craindre.

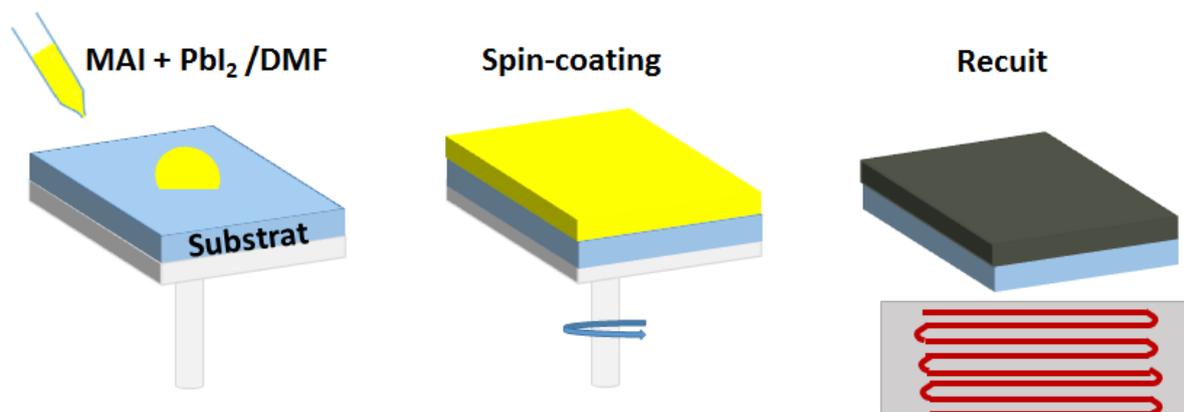
## 2.2. Dépôt de la pérovskite en solution

La méthode de dépôt par spin-coating est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse qui peut être utilisée pour déposer des pérovskites hybrides sur une grande variété de substrats. Cependant, de nombreux paramètres sont à prendre en compte pour obtenir un film de bonne qualité, homogène et ayant l'épaisseur souhaitée. Les principaux paramètres qu'il est nécessaire de contrôler sont l'affinité entre le substrat et la solution, les conditions atmosphériques durant le dépôt, le solvant, la concentration de la solution, la vitesse et la durée du spin-coating. La qualité de la surface du substrat en termes de structuration et de mouillabilité est également un critère important puisque la qualité du film en dépend fortement.

### 2.2.1. *Dépôt en une étape*

La *Figure II- 11* présente le principe du dépôt en une étape. Cette technique est la plus simple à mettre en œuvre pour la croissance de la couche de pérovskite. Dans ce procédé, le réactif organique  $CH_3NH_3I$  préalablement synthétisé est mélangé avec le réactif inorganique  $PbI_2$  avec un ratio molaire stœchiométrique (1:1), dans du Diméthylformamide (DMF). Dans cette solution, le DMF peut donner une paire d'électrons permettant de former des adduits de Lewis avec le  $Pb^{2+}$ . En effet, le  $PbI_2$  est bien connu pour subir des réactions d'intercalations [143, 144] pendant lesquelles des molécules ayant une activité de base de Lewis, telles que la

pyridine et la méthylamine, peuvent s'intercaler dans sa structure. Le mélange obtenu, de couleur jaune est laissé sous agitation à 60 °C pendant une nuit afin d'obtenir une solution parfaitement homogène. Dans ces conditions un produit intermédiaire clé de couleur jaune se forme, le complexe  $(MA^+)_2(PbI_3^-)_2 \cdot DMF_2$  [145]. 100  $\mu$ L du mélange  $PbI_2$  : MAI sont alors prélevés et étalés sur le substrat par spin-coating à une vitesse de rotation et une durée données permettant le contrôle de l'épaisseur du film formé. À la fin du dépôt, un film de pérovskite de couleur grise est obtenu. Ce changement de couleur suggère que dans ces conditions de dépôt, la pérovskite se forme pendant l'étape de spin-coating durant laquelle une grande partie du DMF s'évapore. Le film est alors recuit à une certaine température (voir Chapitre IV) afin d'évaporer les traces solvants résiduels et de terminer la cristallisation de la pérovskite. En effet, le complexe formé en solution perd facilement ses molécules de DMF pour produire des cristaux de pérovskite pure sous forme de fibres après un recuit à une température comprise entre 20 et 100 °C [145]. Cette étape de recuit dans le cas d'un procédé de dépôt en une étape est d'une importance cruciale pour les propriétés cristallines du film de pérovskite et donc pour les performances des cellules. L'optimisation de la température et de la durée de recuit permet de contrôler le recouvrement surfacique et la composition du film de pérovskite.



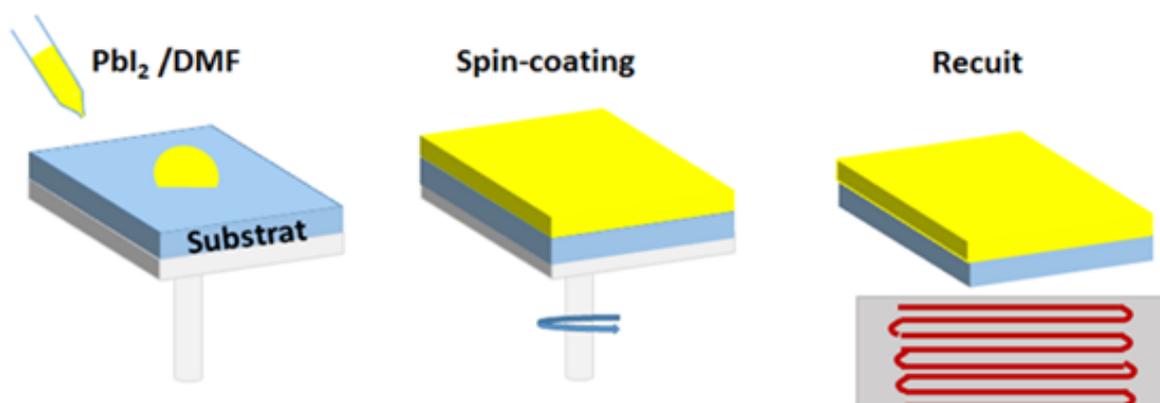
*Figure II- 11 : Méthode de dépôt en solution de la pérovskite en une étape.*

Le film formé est stable jusqu'à une température d'environ 100 °C, mais pour des températures supérieures à 130 °C une décomposition de la pérovskite en  $PbI_2$  et MAI. De plus à 25 °C sous vapeur de DMF, la couche de pérovskite redevient jaune dans ce cas, c'est l'intermédiaire  $(MA^+)_2(PbI_3^-)_2 \cdot DMF_2$  qui se forme et non le  $PbI_2$  [145]. Le DMF va alors jouer le rôle de base en extrayant les molécules acides de MAI en dehors de la structure cristalline formée par  $PbI_3^-$ .

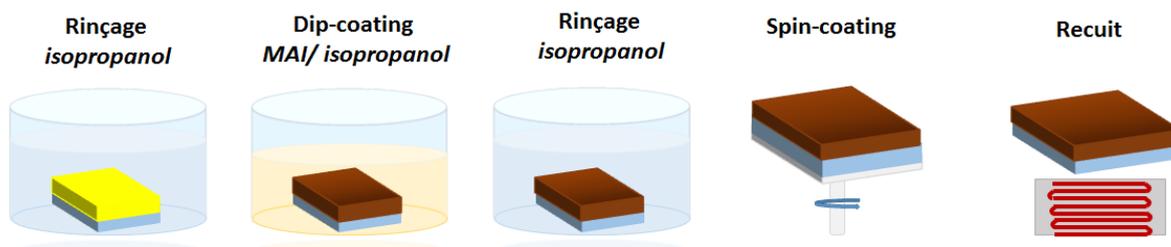
### 2.2.2. Dépôt en deux étapes

Cette technique de dépôt est schématisée sur la *Figure II- 12*, les deux précurseurs ne sont pas mélangés en solution mais déposés l'un après l'autre avec deux procédés de dépôt différents. Ainsi nous avons préparé séparément les solutions des deux précurseurs  $\text{PbI}_2$  et MAI. Le  $\text{PbI}_2$  est dissous dans du DMF et le MAI dans de l'isopropanol anhydre avec des concentrations massiques respectives de 460 mg/ml et 10 mg/ml.

#### Première étape



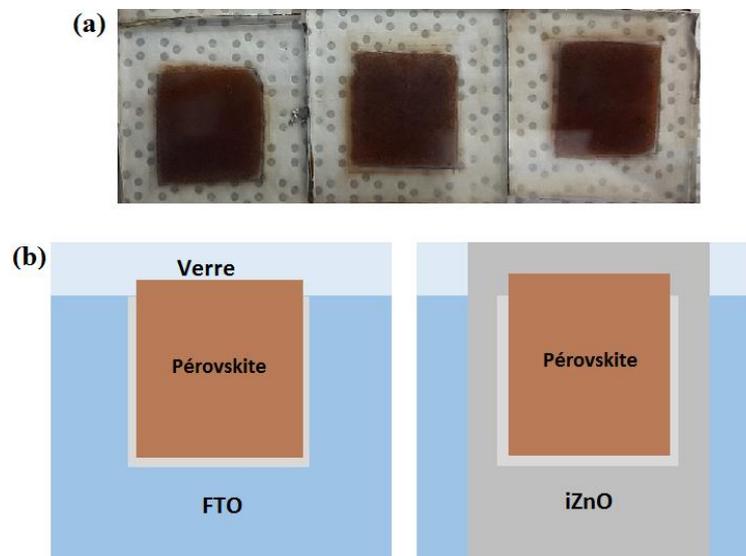
#### Seconde étape:



*Figure II- 12 : Méthode de dépôt en solution de la pérovskite en deux étapes.*

Au cours de la première étape, un film de  $\text{PbI}_2$  de couleur jaune est déposé par spin-coating sur le substrat. La vitesse et la durée de rotation du spin-coater permettent de contrôler l'épaisseur du film de  $\text{PbI}_2$  donc également celle du film de pérovskite. Le film est alors recuit à  $70\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 50 min afin d'assurer une évaporation complète du DMF afin d'éviter toute dégradation de la pérovskite par la suite [146]. Après cette étape, le  $\text{PbI}_2$  étant insoluble dans l'isopropanol anhydre, le substrat  $\text{ZnO}/\text{PbI}_2$  est immergé dans ce solvant pendant 15 secondes afin d'éliminer l'air restant éventuellement dans les pores. La pérovskite se forme ensuite lors d'un trempage (dip-coating) dans la solution  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{isopropanol}$ . Contrairement à la

technique de dépôt en une étape, le DMF résiduel dans le film de  $\text{PbI}_2$  n'intervient pas dans le mécanisme puisque celui-ci est extrait par l'isopropanol présent dans la solution de MAI dans lequel il est soluble. Le  $\text{PbI}_2$  réagit avec l'ion  $\text{I}^-$  présent dans le sel de MAI qui se comporte en tant que donneur d'électrons. Cette réaction forme alors le produit  $\text{PbI}_3^-$  qui va réagir avec le cation organique  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  pour former  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [147]. Cette réaction requiert en effet une plus faible énergie que la dissociation de  $\text{PbI}_3^-$  en  $\text{PbI}_2$  [146, 148]. La pérovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de couleur rouge brique se forme très rapidement en quelques secondes mais il faut quelques minutes pour que la conversion du  $\text{PbI}_2$  en pérovskite soit totale. Afin d'éliminer l'excès de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  n'ayant pas réagi avec le  $\text{PbI}_2$ , le film de pérovskite est rincé dans une solution d'isopropanol anhydre. Il a été démontré que la présence d'un excès de MAI dans le film est nuisible à la stabilité du film de pérovskite formé. Le MAI est en effet capable d'absorber l'humidité pour former le dihydrate  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui est un matériau cristallin relativement stable [149]. Cela se traduit par un élargissement du gap et un changement de morphologie. Finalement, une étape de spin-coating à 4000 rpm pendant 30 secondes permet de sécher le film qui est ensuite recuit à  $70^\circ\text{C}$  pendant 50 min. Ce traitement thermique permet une cristallisation rapide de la pérovskite ainsi que l'évaporation des solvants.



*Figure II- 13 : (a) Photographie de dépôts de pérovskite et (b) schéma représentant la délimitation de surface sur laquelle est déposée le film de pérovskite.*

Comparée à la méthode de dépôt en une étape, celle-ci permet un meilleur contrôle de la morphologie et de la cristallinité de la pérovskite. La couche de pérovskite obtenue est plus compacte, uniforme et recouvre toute la surface du substrat. De plus, dans le cas d'une

architecture nanostructurée, elle offre un meilleur remplissage des pores du ZnO nanoporeux par le  $\text{PbI}_2$ . Par contre en termes de reproductibilité, la méthode en une étape semble plus performante du fait du nombre réduit de paramètres à contrôler.

### 3. Préparation du spiro-OMETAD

#### 3.1. Méthode de dépôt

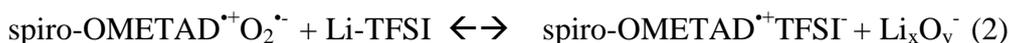
Comme la pérovskite, le spiro-OMETAD est déposé à partir d'une solution par spin-coating. Le choix du solvant dans lequel est dissous ce matériau est critique, car ce dernier doit répondre à différents critères. En effet, le spiro-OMETAD étant directement déposé sur le film de pérovskite, le solvant choisi doit être inoffensif pour ce composé. Il doit également assurer à la fois une bonne solubilité du spiro-OMETAD, une bonne mouillabilité de la surface et l'infiltration du matériau dans les pores de la pérovskite. Le chlorobenzène est l'un des solvants répondant parfaitement à ces critères. Dans le travail présenté ici, le spiro-OMETAD est dissous dans du chlorobenzène à une concentration de 72 mg/ml. Afin d'améliorer ses propriétés électriques de la couche finale, il est nécessaire d'ajouter des additifs, ainsi 28.5  $\mu\text{L}$  d'une solution de 4-TBP et 17.5  $\mu\text{L}$  d'une solution de Li-TFSI (520 mg/ml dans l'acétonitrile) sont dissous dans la solution. Ce transporteur de trous étant assez instable, la solution est préparée juste avant le dépôt et est laissée sous agitation à température ambiante. La solution est ensuite déposée sur le film de pérovskite par spin-coating à 4000 rpm pendant 30 s durant lequel le chlorobenzène s'évapore. Le spiro-OMETAD dans les cellules solaires à base de pérovskite joue le rôle à la fois de couche d'extraction de trous et de blocage d'électrons produits sous illumination dans la pérovskite. Le spiro-OMETAD non dopé possède une faible mobilité des trous et une faible conductivité [150]. Les additifs tels que le Li-TFSI joue donc un rôle clé dans l'amélioration de la conductivité des trous dans la couche de spiro-OMETAD ce qui permet d'aboutir à de plus hautes performances en cellules [150-155].

#### 3.2. Impact du Li-TFSI sur le spiro-OMETAD

Les ions lithium réagissent avec le spiro-OMETAD et l'oxygène de l'air afin de l'oxyder alors que le large anion TFSI stabilise le spiro-OMETAD<sup>+</sup> formé [150-154, 156]. Dans la littérature, Abate et al. proposent un mécanisme en deux étapes pour la génération du spiro-OMETAD<sup>+</sup> avec l'assistance des additifs Li-TFSI. Dans la première étape, un équilibre

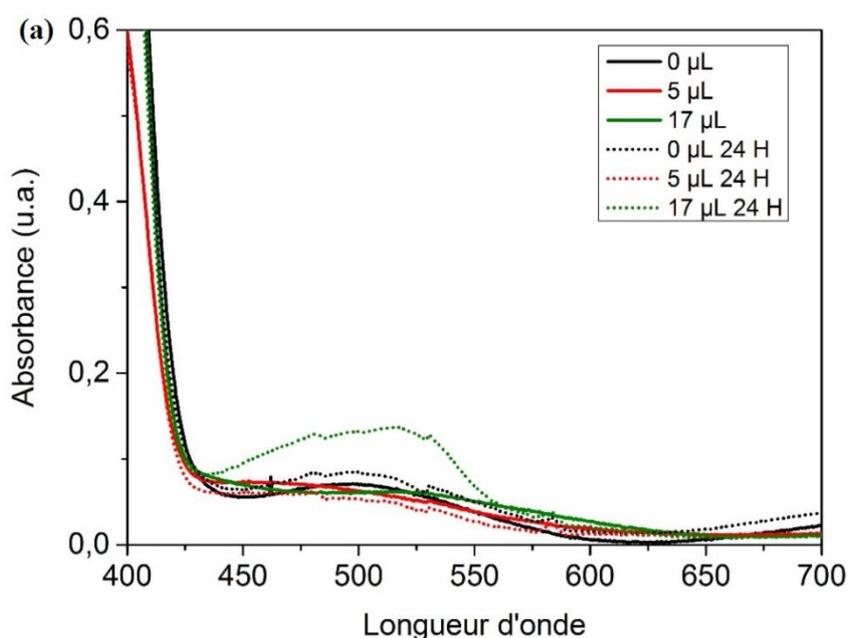
s'établit entre le spiro-OMETAD, l'oxygène et le spiro-OMETAD oxydé. Cet équilibre est déplacé dans le sens de l'oxydation du spiro-OMETAD par l'ajout de Li-TFSI puisque le radical superoxyde  $O_2^-$  réagit avec  $Li^+$  pour former  $Li_2O$  et  $Li_2O_2$  ce qui génère finalement le spiro-OMETAD<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup> [150].

Le mécanisme proposé s'écrit :



L'illumination joue également un rôle clé dans l'amélioration des performances des cellules solaires. Meng et al. ont montré qu'il était possible de générer du spiro-OMETAD à l'état oxydé avec seulement la présence de  $O_2$  et d'une source lumineuse. Le Li-TFSI n'est pas strictement nécessaire, mais sa présence permet toutefois de faciliter la réaction d'oxydation [157].

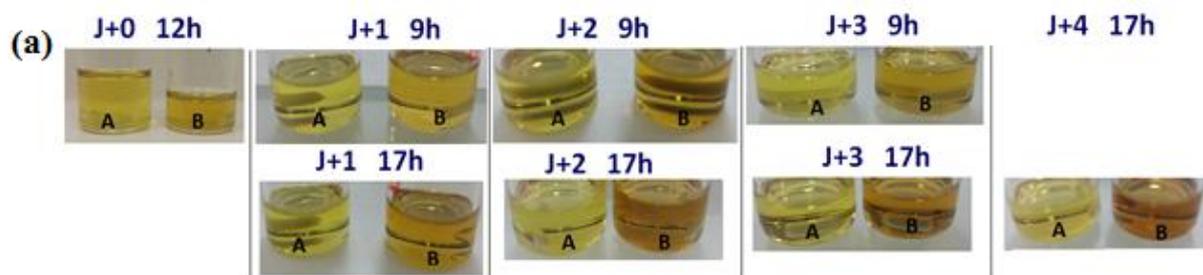
Afin de déterminer l'impact du dopant sur les propriétés optiques du spiro-OMETAD, différentes solutions de ce transporteur de trous ont été préparées avec ajout de différentes quantités de Li-TFSI. Les spectres d'absorption obtenus pour des films de spiro-OMETAD dopés ou non et déposés sur un substrat de i-ZnO sont présentés sur la *Figure II- 14*. Une première mesure d'absorption a été effectuée juste après le dépôt du film et une seconde mesure, 24 heures plus tard après un stockage à l'air et à la lumière ambiante.

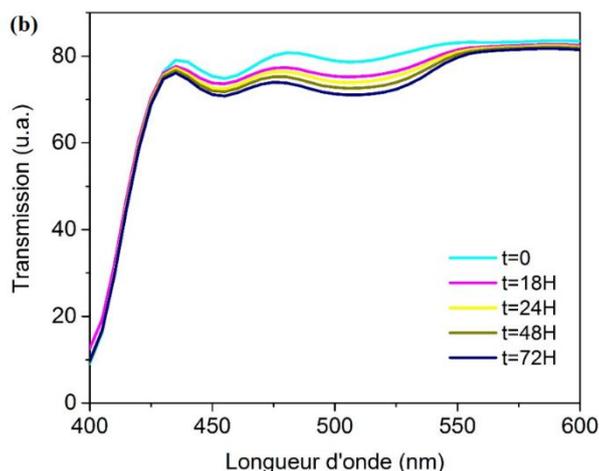




**Figure II- 14 :** (a) Spectre d'absorption de films de spiro-OMETAD avec ajout de 0, 5 et 17  $\mu\text{L}$  d'une solution de Li-TFSI (520 mg/ml dans l'acétonitrile) obtenu juste après le dépôt et 24 heures après stockage en milieu ambiant et (b) aspect du film avec 0  $\mu\text{L}$  (à droite) et 17  $\mu\text{L}$  (à gauche) 24 heures après le dépôt des films.

D'après la *Figure II- 14.b*, il n'y a aucune différence en termes d'absorption à l'instant initial entre les films. Par contre au bout de 24 heures, un pic d'absorption à 500 nm apparaît pour les films les plus concentrés en Li-TFSI, caractéristique de l'apparition de la forme oxydée du spiro-OMETAD qui apparaît de couleur rose sur le substrat. Ce pic d'absorption n'est pas visible sur les spectres des films de spiro-OMETAD dopés avec une plus faible quantité de Li-TFSI ou non dopé. Pour que le spiro-OMETAD puisse être oxydé de manière efficace, il est donc nécessaire d'ajouter un certain seuil de Li-TFSI (17  $\mu\text{L}$ ) avec exposition à l'air pendant une durée suffisante, ici 24 heures. L'apparition de la forme oxydée du spiro-OMETAD est également visible en solution et se traduit par une coloration. Pour illustrer ce phénomène la *Figure II- 15* présente l'évolution en fonction du temps de l'aspect et la transmission de deux solutions de spiro-OMETAD de concentration 72 mg/ml sans additifs (solution A) et avec ajout d'additifs (solution B). Dans la solution B, il a été ajouté 17  $\mu\text{L}$  d'une solution mère de Li-TFSI dans l'acétonitrile (520 mg/ml).





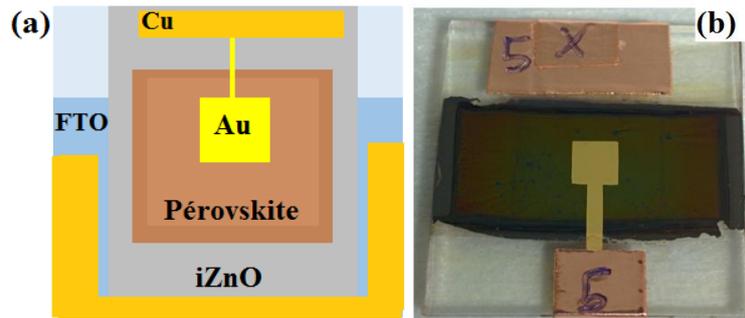
**Figure II- 15 :** (a) Photographies de l'évolution de la coloration de solutions de spiro-OMETAD en fonctions du temps prises le matin (9 h) après un stockage durant la nuit à l'obscurité et en fin d'après-midi (17 h) après un stockage à la lumière ambiante. La solution A ne contient pas d'additifs et la solution B contient 17  $\mu\text{L}$  de Li-TFSI. (b) Spectre de transmission d'un de spiro-OMETAD à une concentration de 72 mg/ml dans le chlorobenzène dopé avec 17  $\mu\text{L}$  de Li-TFSI au cours du temps et avec une exposition à l'air ambiant.

Aucun changement n'est observable pour la solution A contrairement à la solution B qui devient de plus en plus foncée avec le temps, avec une diminution de la transmission de la solution vers 520 nm. Le changement de couleur de cette dernière est plus prononcé en fin de journée après exposition à la lumière ambiante. Il est aussi possible d'observer une légère décoloration de la solution après un stockage durant la nuit suggérant une réversibilité partielle de l'oxydation du Spiro-OMETAD (entre J+2 soir et J+3 matin). Cette analyse de la coloration montre que sans ajout de Li-TFSI, le spiro-OMETAD s'oxyde très difficilement ou même pas du tout. Par contre, l'ajout de 17  $\mu\text{L}$  de Li-TFSI permet une oxydation rapide du spiro-OMETAD en présence de lumière.

#### 4. Dépôt du contact métallique

Le contact métallique permettant de collecter les trous est une couche d'or déposée par évaporation. Le principe repose sur l'évaporation d'un métal qui une fois sous sa forme gazeuse va se propager jusqu'au substrat où il se déposera. Mais pour ce faire, le procédé nécessite un vide très poussé, proche de 10 P a, et d'être alimenté par une ligne à haute tension qui permet de faire circuler un ampérage élevé dans un filament. En s'échauffant, le filament va faire fondre l'élément métallique contenu dans un creuset placé au-dessus jusqu'à ce que le métal commence à s'évaporer.

Le contrôle du dépôt est rendu très précis avec l'utilisation d'une micro-balance à quartz qui renseigne sur l'épaisseur du film déposé et sur la vitesse de dépôt. Cette dernière est fonction de l'ampérage imposé au filament et varie selon le métal déposé. Ainsi, pour un dépôt de 100 nm d'or la vitesse de dépôt est fixée à 0.5 nm/s. Bien que le procédé semble long, cette méthode de dépôt permet d'obtenir des films homogènes de très bonne qualité. L'évaporation est réalisée à travers un masque permettant de délimiter une surface active de 0.16 cm<sup>2</sup> comme présenté sur *Figure II- 16*.



*Figure II- 16 : (a) Schéma et (b) photographie d'une cellule complète.*