

Situation énergétique mondiale

À l'échelle mondiale, la demande énergétique est en forte augmentation sous l'effet de la croissance démographique et de la croissance économique. À titre d'exemple, la production mondiale d'énergie primaire (en millions de tonnes équivalent pétrole [Mtep]) est passée de 6213 en 1973 à 13 594 en 2013. (Figure I- 1). Les énergies fossiles, au premier rang desquelles le pétrole, assurent aujourd'hui plus de 80 % de l'offre. Cette situation marque la dépendance mondiale aux énergies carbonées et pose la question de sa soutenabilité, tant sur le plan environnemental que sur celui de l'approvisionnement en matières premières. Les réserves mondiales d'énergies fossiles sont de moins en moins abondantes et les conditions de leur accès sont de plus en plus difficiles : les investissements en infrastructures nécessaires pour l'utilisation des ressources sont massifs et le contexte géopolitique est par nature incertain. De plus, la contrainte climatique devrait par ailleurs apparaître plus tôt que la contrainte géologique.

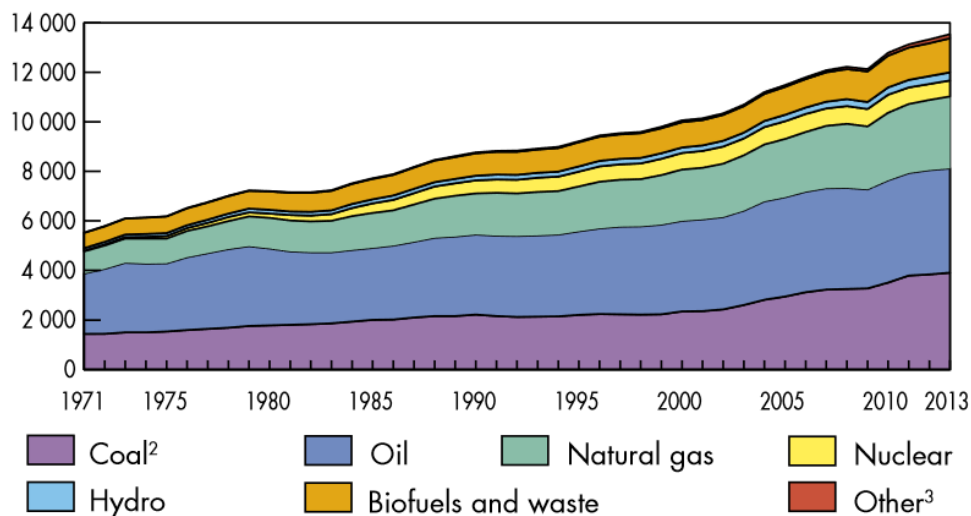


Figure I- 1 : Évolution de la production d'énergie primaire mondiale et répartition par source d'énergie (Mtep) entre 1971 et 2013 [1].

Ces problèmes sont réduits dans le cas des énergies renouvelables : la ressource est en perpétuel renouvellement, mieux répartie sur le globe et ces énergies génèrent beaucoup moins de gaz à effet de serre. Cependant, elles sont encore très minoritaires dans la production d'énergie (13.8 % de la production d'énergie primaire en 2013) [1], à cause d'une densité de production d'énergie faible, des coûts élevés et des rendements encore trop bas.

Résoudre ces difficultés permettrait donc d'augmenter leur part dans le bouquet énergétique et ainsi d'atténuer les inconvénients que l'utilisation massive d'énergies fossiles nous fait subir. La recherche de nouvelles énergies afin de remplacer les ressources minérales et de maintenir un environnement sain est un point clé pour la société humaine, identifié comme prioritaire par la plupart des grandes instances de recherches nationales (Agence National de la Recherche) et internationales (Commission Européenne). L'énergie solaire, au côté de l'éolien, la biomasse, l'énergie marémotrice et la géothermie, a émergé en tant que source d'énergie renouvelable pour notre planète, et la conversion photovoltaïque en particulier apparaît comme un candidat de choix [2].

1.2. L'énergie photovoltaïque

1.2.1. *Contexte*

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus abondante sur terre (885 000 000 TWh/an) et la moins polluante. La quantité de rayonnement solaire atteignant la surface de la Terre en une heure correspond à la consommation énergétique mondiale annuelle. Elle offre une solution permanente aux problèmes liés au réchauffement climatique et aux gaz à effet de serre provoqués par les énergies fossiles.

Actuellement, la conversion de l'énergie solaire peut se faire à travers les cellules photovoltaïques (PV), des cellules PV sous concentration et les technologies solaires-thermales. L'effet photovoltaïque, qui désigne la capacité d'un matériau à convertir l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en électricité, a été découvert en 1839 par le physicien Alexandre Edmond Becquerel. Il observa qu'une différence de potentiel apparaissait entre deux électrodes plongées dans un électrolyte liquide lorsque le dispositif était éclairé. Le premier dispositif photovoltaïque a vu le jour en 1883 avec l'apparition de la première cellule solaire à base de sélénium, développée par Adam et Day. Il a fallu attendre 1954 pour que D. M. Chapin, C.S. Fuller et G. L. annoncent la mise au point de la première cellule au silicium dont le rendement a atteint 5 %, marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque. Les premières applications ont lieu dès 1958 avec l'équipement de satellites spatiaux avec la mise au point d'une cellule avec un rendement de 9 %. Mais il faut attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque afin d'accentuer les efforts de réduction des coûts de production pour permettre les applications terrestres.

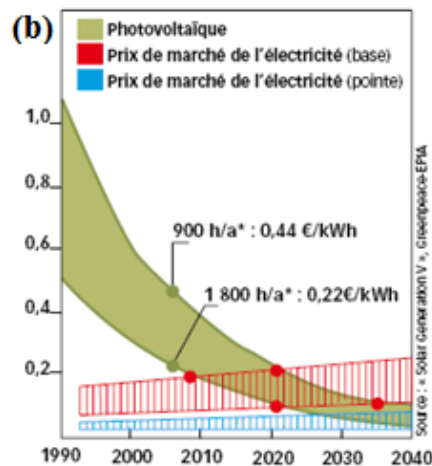
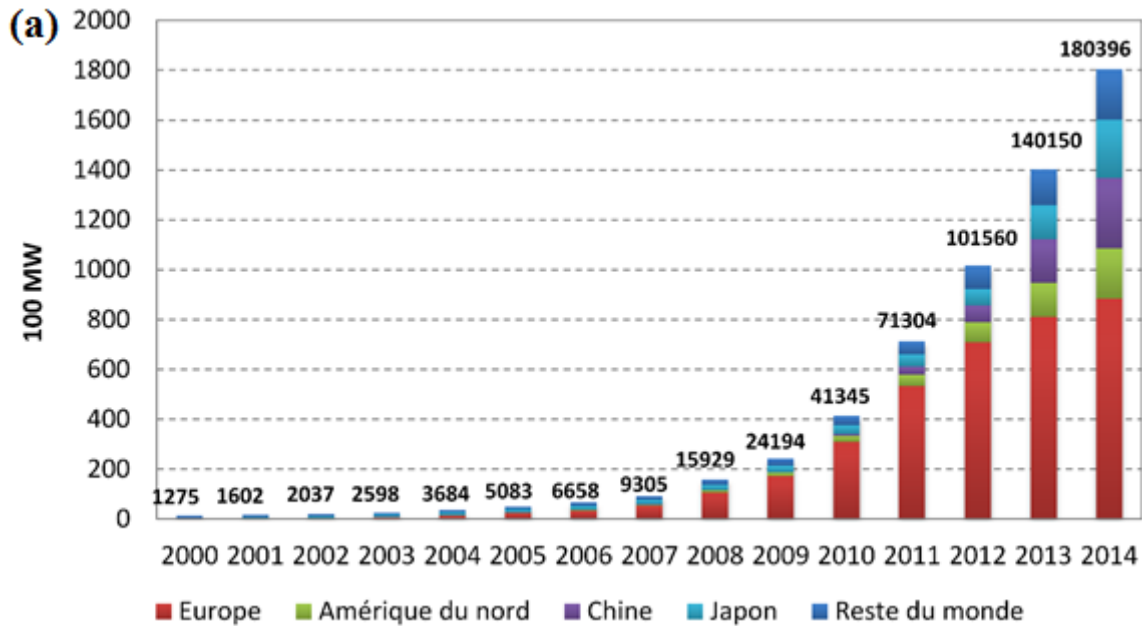


Figure I- 2 : (a) Puissance cumulée photovoltaïque dans le monde [5] et (b) Évolution du prix de revient du photovoltaïque et de l'électricité en Europe en euros par kilowattheure [4].

De nos jours, l'énergie solaire fournit seulement une petite fraction de l'énergie électrique totale générée, mais l'utilisation des cellules photovoltaïques s'étend très rapidement (taux de croissance moyen : +30-40 %, rapport EPIA), grâce notamment à la diminution rapide du coût de ce type de technologies (Figure I- 2.b) [2, 5]. Entre 2000 et 2010, la plupart des installations sont réalisées au Japon et en Europe, particulièrement en Allemagne. La capacité installée dans ce pays connaît une forte progression notamment entre 2010 et 2012, années durant lesquelles entre 7,4 et 7,6 GW ont été installés (annuellement). Cependant, après des années de « bonne santé », le marché photovoltaïque européen connaît un ralentissement important à cause de la crise économique et de la diminution des aides vers la fin des années 2000. Parallèlement à cela, l'Asie (la Chine en particulier) devient le

principal producteur de modules photovoltaïques, en diminue drastiquement les prix et commence à développer massivement ses installations photovoltaïques. Les producteurs européens souffrent alors et ralentissent significativement leur production. Par ailleurs, l'année 2012 sera marquée par la baisse des installations PV en Europe, ce qui n'était pas arrivé depuis des années. Le marché du photovoltaïque a donc connu de fortes évolutions au cours de ces dernières années. En constant progrès malgré les politiques menées et les situations économiques, le photovoltaïque reste néanmoins la ressource énergétique d'origine renouvelable la moins exploitée. Excepté pour l'Allemagne dont les capacités installées tendent à se stabiliser, les autres marchés européens voient leur capacité installée fluctuer de manière conséquente. Pour que ces technologies soient utilisées sur un marché plus large, le prix par watt doit être revu à la baisse et être inférieur ou égal au prix de l'électricité générée par les fossiles. Cela nécessite une augmentation en termes de performance et une baisse des coûts. Les coûts de production du kWh photovoltaïque varient aujourd'hui en Europe entre 15 et 30 centimes, selon les zones d'ensoleillement (*Figure I- 2.b*). Entre la concurrence que se livrent les industriels du secteur et les progrès technologiques stimulés par une demande croissante, le prix des modules photovoltaïques a été divisé par trois au cours des vingt dernières années. Cette évolution se poursuit aujourd'hui dans un contexte où les prix de l'énergie, et donc de l'électricité, sont orientés à la hausse.

1.2.2. Principe et limites de la conversion photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques classiques utilisent une jonction p-n formée par la mise en contact de deux semi-conducteurs pour convertir les rayons du soleil en énergie électrique. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par leur largeur de bande interdite qui est l'écart entre sa bande de valence et sa bande de conduction. La physique du fonctionnement des cellules solaires a été abondamment documentée par Jenny Nelson [6]. Sous illumination, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite. L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La juxtaposition des zones p et n forme un champ électrique, qui repousse les électrons vers la zone de type n et les trous vers la zone de type p. Le semi-conducteur qui absorbe les photons de la partie visible du spectre solaire est appelé absorbeur. Pour la

réalisation des cellules solaires, les absorbeurs les plus utilisés ont une bande interdite comprise entre 1.1 et 1.8 eV avec un optimum à 1.5 eV.

La *Figure I- 3* présente la proportion de puissance lumineuse concernée par les différents phénomènes physiques limitant le pourcentage de puissance lumineuse en fonction du gap de l'absorbeur de la cellule.

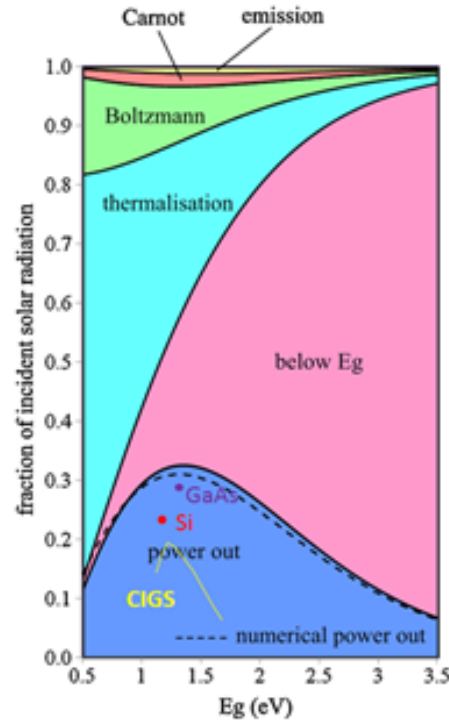


Figure I- 3 : Phénomènes physiques influençant la puissance lumineuse incidente en fonction du gap [7].

L'un des premiers facteurs limitant le rendement théorique de conversion est la largeur de bande interdite ou gap (E_g) des semi-conducteurs constituant la cellule. Pour les cellules à base de silicium ($E_g = 1,12$ eV), le rayonnement solaire utilisé lors de la conversion électrique se situe aux longueurs d'ondes inférieures à $1,1 \mu\text{m}$. Plus généralement, en 1961, Shockley et Queisser ont défini le rendement maximum de conversion (indiqué par la courbe noire qui délimite la zone bleue) d'une cellule solaire fabriquée à partir d'une simple jonction p-n [8]. Plus précisément, la zone bleue correspond à l'énergie qui peut être extraite comme puissance électrique utile. Ensuite, les pertes les plus importantes se font par thermalisation (zone bleu clair) et par non-absorption (rose). Les pertes par thermalisation se produisent quand les porteurs chauds photo-générés subissent des phénomènes de relaxation en bordure de bande (création de phonons en bordure de bande). Les secondes sont dues à une non-absorption des photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau. Les autres pertes correspondent à la

réémission des photons ou la perte des porteurs de charge. Lorsque le gap augmente, les pertes par thermalisation diminuent et celles par non-absorption augmentent. En effet, le nombre de photons absorbés diminue alors que l'énergie à laquelle ils peuvent être extraits augmente. La collecte des porteurs photo-générés est meilleure, menant à une augmentation de la tension en circuit-ouvert, tandis que le courant de court-circuit est lui plus faible. En revanche, lorsque celui-ci diminue, c'est le phénomène inverse qui se produit.

1.2.3. Les différentes filières

Classifiées en fonction de la nature des matériaux absorbants, les cellules PV sont réalisées à partir de nombreux matériaux semi-conducteurs qui peuvent être inorganiques, organiques ou hybrides. Il existe à ce jour trois principales filières qui se partagent le marché de manière inégale.

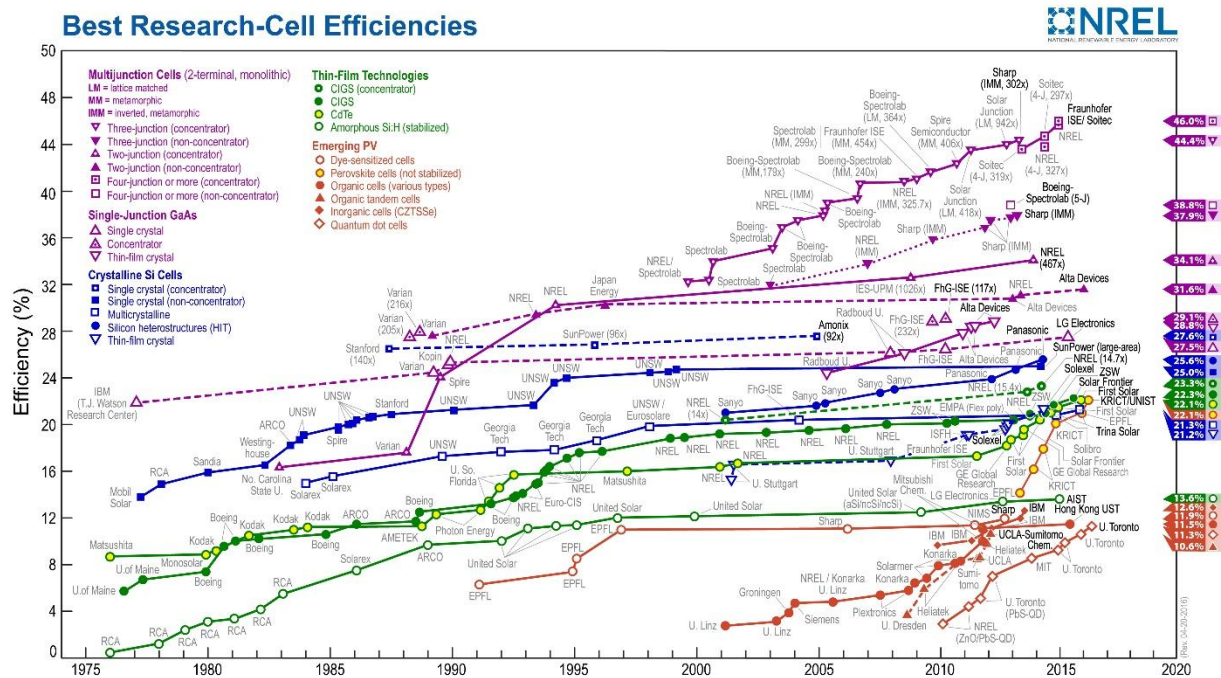


Figure I- 4 : Rendements de conversion des meilleures cellules solaires de recherche dans le monde depuis 1976 pour diverses technologies photovoltaïques. Rendements publiés par le Laboratoire National de l'Énergie Renouvelable (NREL).

1.2.3.1. La filière silicium

La première génération de cellules solaires qui comprend la technologie silicium, domine le marché du PV en raison de leurs rendements élevés [5, 9] et a connu une avancée énorme en terme de coût de production et de performances [3, 10, 11].

Il existe deux types de technologies au silicium :

- Le **silicium monocristallin** : La technologie monocristalline est coûteuse, car elle nécessite des lingots de silicium. Son rendement est le plus élevé (26,3 % en laboratoire [12]) ce qui a l'avantage d'augmenter la puissance pour une taille de module identique.
- Le **silicium polycristallin** : Il offre un rendement intéressant (21,3 % en laboratoire [12]) pour des coûts moins élevés que le silicium monocristallin.

Cette technologie offre une combinaison de propriétés, telles qu'une passivation de surface facile et une stabilité à haute température qui font d'elle l'option favorable pour les applications PV. Ce type de cellules représente 90 % de la part du marché du fait de la fiabilité et la durabilité des modules, et de leurs rendements intéressants, actuellement les plus élevés parmi les différentes technologies présentes sur le marché (24.4 % et 19.9 % pour le silicium monocristallin et polycristallin respectivement). Néanmoins, les coûts de fabrication restent actuellement élevés, du fait de la quantité importante de silicium nécessaire (plaquettes épaisses, pertes lors de la découpe...) et du coût de production et de purification élevé du silicium. Des technologies promettant des coûts plus bas, une facilité de fabrication, une meilleure conversion de l'énergie peuvent être des alternatives intéressantes au silicium.

1.2.3.2. La filière couches minces

La technologie couches minces correspond à la deuxième génération de cellules solaires [2, 13], dont les trois principales filières sont :

- Le **silicium amorphe** : Il offre un rendement assez faible comparé aux technologies à base de silicium cristallin avec des rendements record qui s'établissent à environ 10 % [12]. Mais sa fabrication nécessite beaucoup moins de matière première et marque le début de la génération des couches minces. Contrairement aux cellules à base de silicium cristallin, les dépôts se font en phase gazeuse, à partir de silane.
- Le **tellurure de cadmium (CdTe)** : Il présente l'avantage d'avoir une très grande stabilité dans le temps et un coût modéré, pour un rendement de l'ordre de 22.1 % [14]. Bien que la toxicité du cadmium puisse être un frein à sa production, elle est actuellement la filière couches minces majoritaire sur le plan de la production de modules.
- Le **diséléniure de cuivre indium gallium (CIGS)** : C'est la technologie en couche mince la plus performante avec un rendement record égal à 22.6 % en laboratoire [14]. Cette technologie est en pleine phase d'industrialisation, et le coût des modules devrait continuer à baisser.

Une cellule en couches minces est composée d'un empilement de plusieurs couches semi-conductrices déposées sur un substrat (verre, plastique, acier...). Les matériaux absorbeurs utilisés pour la fabrication de ces cellules ont un coefficient d'absorption de la lumière environ 10 à 10 000 fois supérieur à celui du silicium cristallin, dû à leur gap direct. Par conséquent, une cellule en couches minces idéale nécessite une épaisseur d'environ 2 μm pour absorber la lumière, alors qu'une cellule en silicium en nécessite 200 μm . La fabrication de cellules de ce type demande une quantité de matière moindre ce qui permet en théorie une baisse des coûts de production. Cependant, les techniques de dépôt couramment utilisées pouvant nécessiter un vide poussé, les rendements obtenus étant plus faibles que les technologies à base de silicium cristallin, et les effets d'échelle ne leur ayant pas encore profité, leurs coûts de production ne se démarquent pas de manière significative de ceux des cellules en silicium cristallin.

1.2.3.3. La filière de troisième génération

Les technologies PV de troisième génération sont développées dans le but de poursuivre les hautes performances de conversion, voire dépasser la limite de Schokley-Queisser, ou le développement d'architectures innovantes à des prix bas. Elles incluent les cellules sous concentration, les multijonctions, les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les cellules solaires à colorants (DSSCs) et les cellules solaires pérovskite (PSCs). La filière des cellules solaires organiques, mettant en jeu des procédés chimiques, a démarré avec la mise au point des DSSCs au début des années 1990 dont le concept est calqué sur celui de la photosynthèse. Les DSSCs sont des cellules solaires hybrides qui utilisent de petites molécules (colorant) comme absorbeur. Elles sont constituées d'un empilement d'oxyde de titane mésoporeux, de pigment photosensible (colorant) et d'un électrolyte à base d'iode. Ce type de cellules est basé sur le principe de la photosynthèse : l'oxyde est recouvert d'une fine couche de colorant artificiel qui capte la lumière du soleil afin de produire et de séparer une paire électron-trou. Les électrons sont directement injectés dans l'oxyde de titane de type n tandis que le transport et l'extraction du trou sont assurés par le couple électrochimique de l'iode. Ces cellules peuvent être fabriquées avec des matériaux peu coûteux et présentent des performances proches de celles du silicium amorphe ($\eta = 11.9\%$) [14].

La technologie émergente des cellules solaires pérovskites hybrides depuis 2010 bénéficie de toutes les attentions du monde scientifique, notamment à cause de l'augmentation spectaculaire des rendements mesurés. Initialement, la structure des PSCs a été empruntée à

celle des DSSCs : les premiers travaux ont été publiés par Miyasaka et al. en 2009 qui utilisèrent la pérovskite en tant qu'absorbeur dans les DSSCs en remplacement du colorant. Cependant, l'utilisation d'électrolytes liquides qui ne sont pas stables en température et corrodent la pérovskite a abouti à des cellules de faible stabilité (dégradation en quelques minutes [10,15]) et de faible efficacité de conversion ($\eta = 3.8\%$). Comme pour les DSSCs précédemment, le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide fut l'une des avancées majeures. En 2012, l'utilisation du spiro-OMETAD comme matériau organique transporteur de trous a permis de stabiliser de manière considérable la pérovskite et d'atteindre des rendements conversion de 9.7% [10]. Dès lors, les nombreuses recherches sur les mécanismes de fonctionnement, les méthodes de fabrication de la couche de pérovskite ont été très fructueuses puisqu'elles se sont traduites par une augmentation du rendement allant de 9.7% à 22.1% en seulement quatre années [16].

Les matériaux pérovskite hybride possèdent les propriétés des matériaux inorganiques, telles qu'une mobilité de porteurs élevée, mais présentent aussi les avantages des matériaux organiques, tels qu'une absorption de la lumière modulable, l'ajustement de la composition du matériau pour l'alignement des bandes d'énergie et la possibilité de croître en solution [17].

Bien que les propriétés de la pérovskite soient connues depuis plus de vingt ans, il reste néanmoins que le potentiel extraordinaire des pérovskites hybrides dans les applications du PV fut découvert il y a seulement cinq ans [5]. Avec un rendement record actuel certifié à 22.1% ce nouveau type de cellules, représente une alternative aux cellules photovoltaïques en silicium que ce soit en termes de coûts ou de performances [10, 18, 19]. Cette forte avancée est principalement due à des études d'optimisation du recouvrement surfacique du film de pérovskite, de sa qualité cristalline [20-23] et de l'alignement des niveaux d'énergie avec ceux des matériaux collecteurs de charges. Différentes stratégies ont été mises au point afin d'améliorer les propriétés du film de pérovskite durant sa formation, et chaque aspect du procédé de préparation (concentration des précurseurs, choix du solvant, température de recuit...) a une influence sur la morphologie de la pérovskite. Ces aspects seront développés dans le chapitre IV dédié aux propriétés du matériau.

Les cellules tandem associant la pérovskite et le silicium présentent un fort intérêt avec un rendement record actuel de 25.2% en configuration 4 terminaux $\%$ [24]. Le couplage des capacités de production des cellules en silicium et des très bons coefficients d'absorption de la lumière de la pérovskite qui est un matériau très peu coûteux permettrait en effet de pousser

les rendements vers les 30 % en captant la lumière de manière plus efficace grâce à une diminution des pertes par thermalisation [25].

Cependant, malgré les propriétés exceptionnelles des pérovskites et les rendements élevés observés dans des dispositifs de pérovskite hybrides, les perspectives d'utilisation de ce type de cellules à long terme sont entravées par leur nature instable et leur dégradation rapide réduit drastiquement les performances de cellules en fonction du temps. En effet, plusieurs défis cruciaux dont la stabilité, la toxicité, le dépôt sur grande surface... empêchent l'utilisation de la pérovskite à l'échelle industrielle.

2. Les cellules solaires à base de pérovskite

2.1. Le matériau pérovskite

2.1.1. *Propriétés de la pérovskite*

2.1.1.1. Propriétés cristallographiques

La pérovskite tient son nom du minéralogiste russe L.A. Perovski qui a découvert le minéral inorganique CaTiO_3 (ABX_3). 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 [26]. La structure cristalline des pérovskites est illustrée sur la *Figure I- 5*. Les pérovskites sont 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) [27]. 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 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^+ = \text{MA}$) ou le formamidinium ($\text{HC}[\text{NH}_2]_2^+ = \text{FA}$) (cas des matériaux hybrides) [28, 29]. Le remplacement de A par le cation MA pour générer les premières pérovskites hybrides tridimensionnelles a été publié par Weber et al [30]. 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.

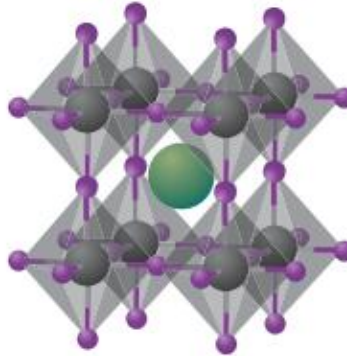


Figure I- 5 : Structure cubique de la pérovskite (A : vert, B : gris et X : violet) [5].

La stabilité et la distorsion de la structure de la pérovskite peuvent être évaluées par le facteur de tolérance noté t et le facteur octaédral noté μ . Le facteur de tolérance t est défini par le ratio des longueurs de liaisons (A-X) et (B-X). Dans un modèle de sphère idéale :

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Avec R_A , R_B et R_X les rayons ioniques de A, B et X respectivement ;

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

La structure de la pérovskite halogénée ($X = F, Cl, Br, I$) est caractérisée par :

$$0.81 < t < 1.11 \text{ et } 0.44 < \mu < 0.90$$

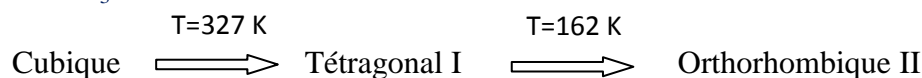
- la phase cubique est stable lorsque $t=1$,
- Il y a distorsion de l'octaèdre $[BX_6]$ lorsque t s'éloigne de 1 [31],
- une valeur de t comprise entre 0.89 et 1 est synonyme d'une structure cubique,
- pour $t < 0.89$, des structures moins symétriques telles que les structures tétraogonales ou orthorhombiques sont favorisées [31, 32].

Dans le cas des pérovskites hybrides halogénées intéressantes pour l'application photovoltaïque, l'élément A est un cation plus large typiquement le méthylammonium ($CH_3NH_3^+$) avec $R_A = 0.18$ nm [2, 33]. Le formamidinium ($NH_2CH=NH_2^+$) est un autre cation organique qui a montré de bons résultats dans les cellules solaires avec R_A compris entre 0.19

et 0.22 nm [2, 34]. L'anion X est un halogène typiquement l'iode ($R_X = 0.22$ nm), le chlore et le brome sont aussi utilisés de plus en plus ($R_X = 0.196$ et 0.181 nm). Le cation B est un cation métallique Pb ($R_B = 0.119$ nm) ou Sn ($R_B = 0.110$ nm) [2, 34]. Par contre, les pérovskites à base de Sn restent moins stables que celles avec le Pb à cause de l'oxydation de Sn en SnI_4 [2, 34]. Les valeurs de t pour les compositions $MAPbI_3$, $MASnI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$, et $FAPbI_3$ sont 0.83, 0.86, 0.84, 0.85 et 0.86 respectivement. La phase cubique n'est donc pas stable dans les conditions atmosphériques pour ces différentes compositions, les structures tétraogonales et orthorhombiques sont favorisées.

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 de températures de transitions de phases de la structure de pérovskites hybrides halogénées dépendent des différents éléments composant le matériau. Les valeurs pour les trois composés $MAPbI_3$, $MAPbCl_3$, $MAPbBr_3$ sont données ci-dessous [35] :

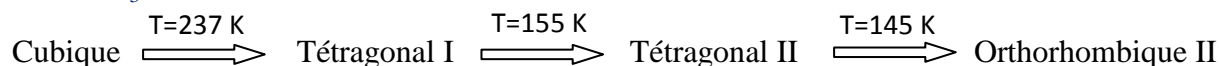
$MAPbI_3$



$MAPbCl_3$



$MAPbBr_3$



La plupart de ces matériaux ont une symétrie cubique à haute température, cela en dépit de la polarité du cation organique MA. Une symétrie cubique permet en effet d'avoir des propriétés électroniques optimums. Le cation MA est le plus utilisé pour les cellules solaires pérovskites. Cependant à température ambiante une symétrie tétraogonale est formée pour $MAPbI_3$ plutôt qu'une symétrie cubique due à la petite taille du cation MA. La pérovskite bromée possède deux transitions de phase tétraogonale, l'une correspondant à celle de la pérovskite iodée (tétraogonal I) et l'autre à celle de la pérovskite chlorée (tétraogonal II).

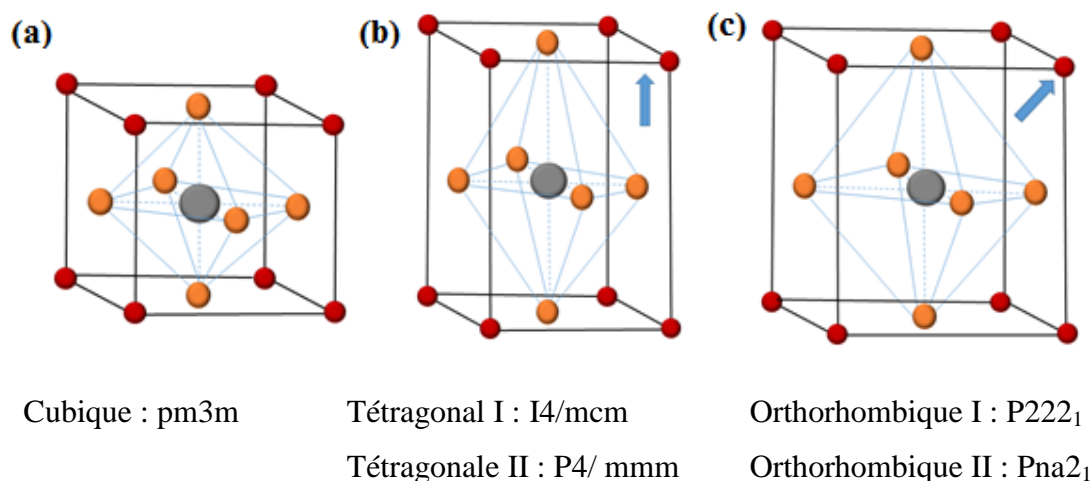


Figure I- 6 : Structures cristallographiques possible de la pérovskite (a) cubique (b) tétragonale et (c) orthorhombique ; et groupes d'espace associés. Avec A=rouge, B=gris et X=orange.

Les ions MA sont dans un état désordonné dans les phases tétragonale et cubique et deviennent ordonnés lors de la transition tétragonale-orthorhombique. Leur taille peut provoquer des distorsions ce qui influence la longueur de liaison Pb-I, l'angle de la liaison Pb-I-Pb et l'énergie de band gap. Cela indique que les ions MA jouent un rôle important à la fois sur la stabilité de la géométrie et sur la structure électronique [36].

2.1.1.2. Propriétés électriques

La pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ possède des propriétés optiques et électriques intéressantes pour le photovoltaïque et qui ont activement été étudiées durant les vingt dernières années pour d'autres applications [5, 31, 37, 38]. 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 [3]. Les propriétés électroniques des pérovskites sont régies par la liaison B-X de la composante inorganique alors que la nature cation A ne contribue pas directement à la modification de ces propriétés [38, 39]. Cependant, des simulations ont démontré que la taille du cation pouvant altérer le degré de distorsion, elle peut affecter de manière indirecte les propriétés électroniques du matériau [39].

Après photoexcitation de la pérovskite iodée, des excitons sont générés et se dissocient en seulement 2 ps [40]. En effet, ils possèdent une faible énergie de liaison ($\sim 2 - 60$ meV [41, 42]), et la majorité des excitons sont donc dissociés très rapidement en porteurs libres à

température ambiante [5, 43]. Dans le cas d'une pérovskite bromée $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, l'énergie de liaison des excitons est plus élevée (~ 150 meV), ce qui fait que les performances des cellules solaires avec cette pérovskite sont moindres que celles avec une pérovskite iodée puisque la dissociation des excitons en porteurs de charges libres est moins favorable [5, 44, 45, 46]. Par contre dans le cas de la pérovskite mixte $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison des excitons est proche de celle de la pérovskite iodée (~ 55 meV) [42]. Les trous et les électrons générés dans le matériau présentent de faibles masses effectives se traduisent par des mobilités de porteurs élevées. Des mesures expérimentales réalisées par Motta et al. estiment les valeurs de mobilités à $5\text{-}10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $1\text{-}5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les trous [47] dans le cas de la pérovskite iodée.

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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Une telle longueur de diffusion dans la pérovskite mixte résulte en un temps de vie avant recombinaisons des charges plus élevé [45].

2.1.1.3. Propriétés optiques

Les pérovskites hybrides sont caractérisées par un gap direct et un coefficient d'absorption élevé [4]. 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 (GaAs, CdTe et CIGS) pour lesquels le coefficient d'absorption est compris entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} [36].

La pérovskite MAPbI_3 est caractérisée par un gap compris entre 1.50 et 1.55 eV [36], bien placé dans le cadre d'applications photovoltaïques [5, 32, 37]. Le gap du matériau évolue avec sa composition, celui-ci décroît avec l'électronégativité des anions [2, 48] ainsi qu'avec la différence d'électronégativité entre le cation métallique et l'anion. L'ajout de l'halogène Br permet par exemple d'élever la bande conduction (BC) et d'abaisser la bande de valence (BV). Le gap pour $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ est alors estimé à 2.2 eV [2, 5, 11]. Une structure de

pérovskite mixte composée d'iode et de brome ou de brome et de chlore possède un gap qui peut varier de manière continue en ajustant le rapport des deux halogènes permettant ainsi une absorption sur tout le spectre solaire [2, 48-52]. Néanmoins, dans le cas de la pérovskite mixte I-Cl, il est moins évident de moduler le gap du fait de la difficulté à incorporer le chlore Cl⁻ dans l'octaèdre formé par PbI₆ [2]. L'absorption de MAPbI₃ et MAPbI₂Cl qui débutent à partir de 800 nm alors que l'absorption de MAPbI_{3-x}Br_x est décalée à partir de 550 nm pour MAPbBr₃ (Figure I- 7) [53].

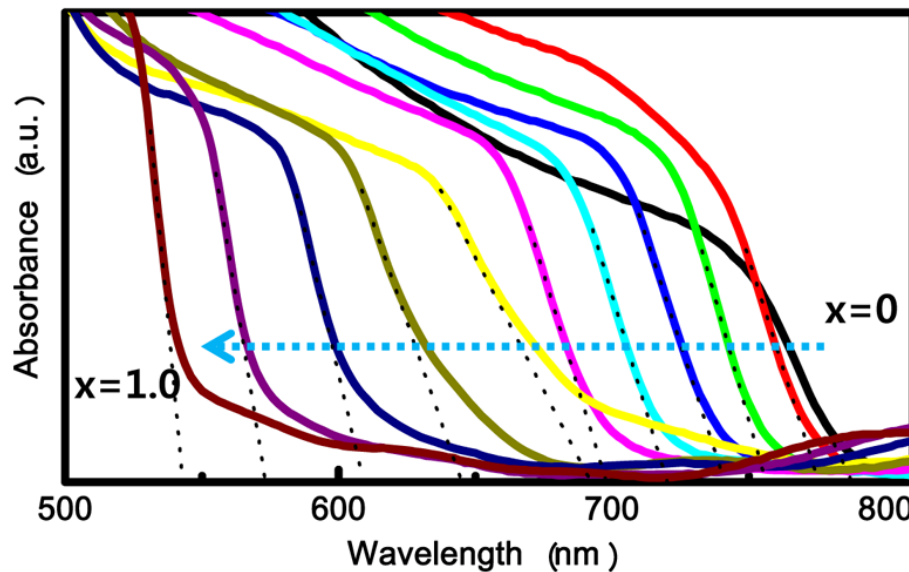


Figure I- 7 : Spectres d'absorption de MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ [51].

Les pérovskites hybrides présentent donc une très forte absorption réduisant ainsi fortement l'épaisseur nécessaire à l'absorption permettant de collecter efficacement les porteurs de charges. L'absorption sur le domaine du spectre du visible est possible avec une épaisseur de 500 nm du film de pérovskite ce qui est largement inférieur à celle qui est requise dans les cellules solaires en couches minces (2 µm par exemple pour des cellules à base de CIGS).

2.1.1.4. Influence de la composition de la pérovskite hybride sur les performances des cellules solaires

La composition de la pérovskite MAPbI₃ étant modulable en changeant le cation organique MA par le formamidinium (FA), le cation métallique par Sn et l'halogène par Br ou Cl, les propriétés cristallographiques et opto-électroniques du film de pérovskite obtenu au final sont alors aussi modifiées. Grâce à cela, les performances des cellules solaires à base de pérovskite hybride ont considérablement été améliorées ces dernières années.

Les pérovskites mixtes telles que $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ préparées à partir des précurseurs PbI_2 , PbCl_2 (ou MACl) et MAI ont des effets bénéfiques sur les rendements des cellules solaires. Grâce à un contrôle du ratio molaire de ces précurseurs en solution, le potentiel de circuit ouvert a pu dépasser 1.15 V ce qui a permis d'atteindre des rendements de 16.6 % dans le cas de cellules solaires pérovskite mésoporeuse et de 18.4 % dans le cas de cellules solaires inverses [54]. Y. Zhou et al. ont démontré qu'il y avait un effet de synergie entre la passivation du PbI_2 en excès et l'incorporation de chlore dans la pérovskite sur le V_{oc} grâce à la suppression des recombinaisons non radiatives dans la pérovskite.

N. Pellet et al. ont ensuite montré que le remplacement partiel du cation organique MA par FA pour obtenir des composés de type $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ est une manière efficace d'élargir le domaine d'absorption et d'améliorer la stabilité thermique [55]. Avec la synthèse d'une pérovskite mixte $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$, Yang et al. ont pu fabriquer des cellules dont les rendements dépassent 20 % [56]. Dans cette structure, l'incorporation de MAPbBr_3 dans FAPbI_3 permet d'améliorer la résistance à l'humidité de la pérovskite [57, 58] ainsi que la diffusion des porteurs de charges et la séparation des charges [59]. La pérovskite de type FAPbI_3 est connue pour absorber sur un domaine du spectre solaire plus large que MAPbI_3 , mais est moins stable dans un milieu humide à cause de la faible interaction entre le cation FA et l'anion PbI_3^- . Étant donné que la composition MA/FA reste encore sensible aux conditions de dépôt à cause de leur instabilité structurale et thermique, l'équipe de Grätzel a étudié l'effet d'un ajout d'une faible quantité de césium (Cs) formant ainsi un composé avec un cation triple Cs/MA/FA. Cela permet de rendre les films de pérovskite formés plus résistants aux variations pouvant avoir lieu durant le dépôt et le procédé très reproductible. D'autre part, cela permet aussi la formation d'un matériau pur et d'un film de pérovskite uniforme, ce qui a abouti à des rendements de 21.1 % [60].

À cause de la toxicité du plomb, des études ont été menées pour le remplacer dans la structure de la pérovskite, et le développement des pérovskites sans plomb telles que MASnX_3 attire de plus en plus d'attention. Cependant, le gap de MASnI_3 reste trop faible et ce composé souffre d'une faible stabilité à l'air. Des rendements de cellules avec MASnI_3 de l'ordre de 6 % ont été publiés par l'équipe de Snaith en 2014, mais elles ont peu évolué depuis. Récemment, les meilleurs rendements atteints par les cellules solaires pérovskites sans plomb sont de 6.22 % avec le remplacement de Pb par Sn et de MA par FA [59].

2.1.2. Les différentes techniques de dépôt de la pérovskite hybride

2.1.2.1. Dépôt par évaporation

❖ Dépôt en une étape

La technique de dépôt de pérovskite hybride par évaporation a été initiée par Snaith et al. en 2013 et consiste à déposer la pérovskite à partir de deux sources distinctes (l'une inorganique, PbCl_2 ; l'autre organique, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Celles-ci sont chauffées, évaporées puis déposées simultanément sur le substrat sous un vide poussé (*Figure I- 8*). Cette méthode a permis de fabriquer des cellules de hautes efficacités avec un rendement record de 15.4 % dans le cas d'une architecture plane [61]. Cette technique de dépôt permet d'aboutir à une couche de pérovskite parfaitement couvrante et homogène évitant ainsi toute possibilité de court-circuit et diminue le risque de recombinaisons aux interfaces.

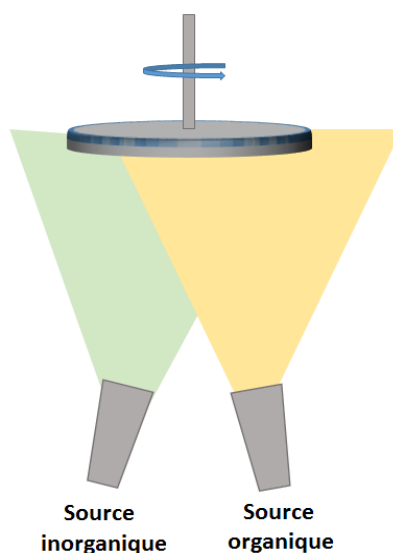


Figure I- 8 : Méthode de dépôt par évaporation en une étape (coévaporation)[61].

❖ Dépôt en deux étapes

Un autre procédé d'évaporation qui se fait en deux étapes moins coûteux que le précédent a été reporté par Yang et al. L'approche consiste à former la couche de pérovskite via une réaction in situ à une température de 150 °C entre le PbI_2 préalablement déposé en solution et le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ évaporé (*Figure I- 9*) [62]. Comme dans le cas précédent, la couche de pérovskite obtenue est parfaitement couvrante et d'excellente qualité, ce qui a permis d'aboutir à un rendement record de 12.1 % avec cette technique de dépôt dans le cas d'une architecture plane.

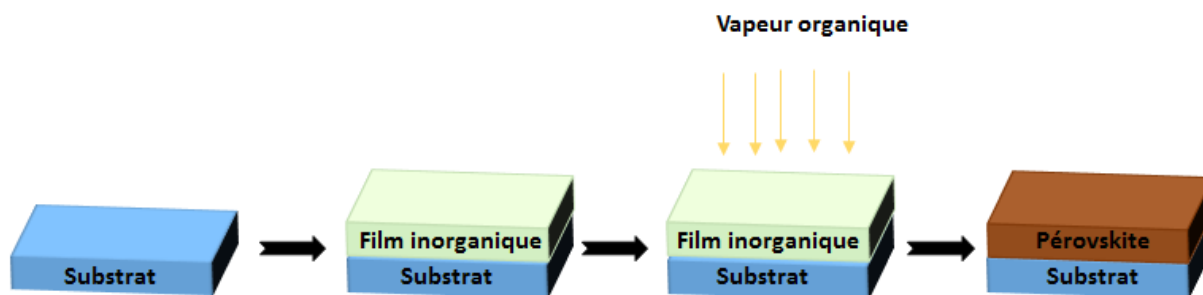


Figure I- 9 : Méthode de dépôt par évaporation en deux étapes (solution-évaporation) [62].

Bien que la technique de dépôt par évaporation en une ou deux étapes soit une méthode permettant d'aboutir à des couches de pérovskites parfaitement homogènes et couvrantes, mais aussi faciles à contrôler, elle reste néanmoins assez coûteuse. L'objectif étant de diminuer les coûts de production, d'autres techniques de dépôt ont été développées et parmi elles la technique de dépôt en solution. Ces dépôts réalisés à pression atmosphérique permettent la croissance de matériaux d'aussi bonne qualité que ceux obtenus avec les dépôts par évaporation en matière de morphologie, de cristallographie ou de performance de cellules solaires.

2.1.2.2. Dépôt en solution

Le dépôt en solution de films hybrides pérovskite a bénéficié du savoir-faire acquis lors du développement des applications des matériaux organiques tels que les OLED. Pour déposer la pérovskite en solution sur le substrat deux méthodes ont été développées, la méthode de dépôt en une étape et la méthode de dépôt en deux étapes [19, 44, 63].

Dans le procédé de dépôt en une étape, une solution est préparée en mélangeant les précurseurs de MAX (X : I, Br, Cl, MA : méthylammonium) et PbX_2 avec des ratios molaires stœchiométriques (1 : 1) ou non stœchiométriques (3 : 1) dans un solvant polaire aprotique. Les solvants les plus couramment utilisés sont le N,N-diméthylformamide (DMF), le γ -butyrolactone (GBL), et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [64]. La solution de précurseur est alors déposée sur le substrat par spin-coating, étape durant laquelle se forme la pérovskite. Afin d'évaporer le reste de solvant et de cristalliser la pérovskite, le film est finalement recuit.

La méthode de dépôt en deux étapes, développée par Mitzi et al, fut utilisée pour la première fois par Burschka et al. pour déposer des couches de pérovskite pour la fabrication de cellules solaires utilisant des substrats mésoporeux puis reprise par Liu et al. dans les cellules solaires à hétérojonction plane [63, 65, 66]. Contrairement à la technique de dépôt en une étape, les précurseurs sont ici préparés séparément. Le précurseur PbI_2 est généralement dissous dans le

DMF alors que MAI dans de l'isopropanol anhydre. Un film de PbI_2 est tout d'abord déposé par spin-coating sur le substrat dans des conditions appropriées (concentration, vitesse de dépôt). Le substrat est ensuite immergé dans la solution de MAI, étape durant laquelle le film de PbI_2 se transforme en pérovskite. Le film de pérovskite formé est ensuite recuit afin d'évaporer l'excès de solvant.

Généralement, avec ce type de procédé, les films de pérovskites sont déposés et recuits en boîtes à gants où la quantité de H_2O est inférieure à 5 ppm. Il a été démontré qu'un recuit dans un milieu trop humide pouvait détériorer le film de pérovskite. Le contrôle de l'humidité durant la formation du film est donc nécessaire pour atteindre de hautes performances.

La méthode de dépôt en une étape par spin-coating de la pérovskite utilisant comme solvant le DMF ou le GBL est la plus simple. Cependant, elle conduit à des films non homogènes et non couvrants. Des études récentes sur l'influence des solvants ont permis un meilleur contrôle de la morphologie du film de pérovskite déposé en une étape. De plus, différents additifs ont été ajoutés dans la solution de précurseurs, tels que HI [67], I_2 [64], NH_4Cl [68], $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ [69], DMSO, ... L'incorporation d'additifs permet en général de découpler les procédés de nucléation et de croissance de grains, ce qui retarde la cristallisation de la pérovskite durant le dépôt. Cela favorise ainsi la croissance de nucléi larges, donc la formation d'un film couvrant et uniforme. Le DMSO est l'un des additifs les plus efficaces et utilisé à ce jour [70, 71]. Seok et al. ont mis au point une technique de dépôt consistant à dissoudre les précurseurs de pérovskite dans un solvant mixte de GBL-DMSO qui est ensuite déposé sur un substrat de TiO_2 mésoporeux par spin-coating. Le film formé est immédiatement traité par une goutte de toluène permettant d'éliminer rapidement l'excès de DMSO-GBL. Ceci permet, après un recuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$, l'obtention d'une couche de pérovskite plane et homogène ; et des cellules solaires ayant un rendement de 16.2 % et sans hystérésis [72]. Le rôle du DMSO dans ce procédé est de retarder la réaction entre le PbI_2 et le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en formant un composé intermédiaire de MAI- PbI_2 -DMSO après spin-coating de la solution de précurseurs.

Wang et al. ont publié des dispositifs aux rendements supérieurs à 17 % obtenus pour une pérovskite dissoute dans un solvant mixte DMF-DMSO et sans traitement au toluène [73]. Park et al. ont ensuite amélioré cette technique en ajoutant une étape de rinçage avec du diethylether qui permet de retirer seulement le DMF et non le DMSO et ont obtenu un rendement record de 19.7 % [74].

Cheng. et al. ont montré qu'il était possible de s'affranchir de l'utilisation d'additifs et d'obtenir un film de pérovskite plan et uniforme en exposant immédiatement le film de pérovskite humide au chlorobenzène. Le chlorobenzène réduit rapidement la solubilité du matériau dans le solvant de DMF et induit une cristallisation rapide du film de pérovskite [75]. Cette technique a abouti à l'obtention de couches de pérovskite de très bonne qualité, mais avec un rendement de seulement 13 %.

Outre la modification de la solution de précurseur, le procédé a également été modifié de telle sorte à accélérer le phénomène de nucléation. Ainsi, A. D. Mohite et al. ont publié des rendements de l'ordre de 18 % en réalisant le dépôt de la pérovskite à partir d'une solution de précurseur chaude ($T = 70\text{ °C}$) sur un substrat chauffé à température très élevée ($T = 180\text{ °C}$). Cela permet une cristallisation immédiate de la pérovskite aboutissant à un film dense composé de grains de l'ordre du millimètre [20].

Récemment, Grätzel et al. ont publié un rendement record certifié à 21.02 % en combinant les différentes techniques vu précédemment (utilisation de pérovskite et de solvant mixtes) [27]. Le film de pérovskite est fabriqué à partir d'une solution de précurseurs mixtes (FAI, MABr, PbI_2 et PbBr_2) dissous dans un solvant mixte DMF-MSO-NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). Durant le spin-coating de la solution, un polymère [poly(méthyl méthacrylate), (PMMA)] est ajouté dans un mélange toluène-chlorobenzène qui sert à traiter le film déposé afin de cristalliser la pérovskite. Le rôle du PMMA est de servir de support à la nucléation de petits cristaux de pérovskite et permet d'orienter la croissance de ces cristaux.

2.1.2.3. Conclusion

Le dépôt sous vide est une technique simple et facilement contrôlable permettant d'obtenir d'un film de pérovskite de haute qualité comparé au procédé en solution. Cependant, le dépôt en solution reste la méthode la moins coûteuse et est beaucoup plus simple à mettre en œuvre malgré les nombreux paramètres à contrôler. Ainsi dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi le procédé de dépôt en solution par spin-coating, méthode de dépôt très prometteuse pour la pérovskite.

2.2. Évolution de la structure des cellules solaires pérovskites

À ce jour, deux principales architectures de cellules solaires pérovskites sont étudiées : la mésoporeuse et la planaire. La *Figure I- 10* représente l'évolution structurale des cellules solaires pérovskites. La pérovskite a tout d'abord été utilisée en tant que sensibilisateur dans

les DSSCs (*Figure I- 10.a*). Dans ce cas, une bicouche de TiO_2 est utilisée, une couche compacte sur laquelle est déposée une structure mésoporeuse. Dans cette structure, le HTM (Hole Transporter Material) est infiltré dans la couche d'oxyde mésoporeuse (TiO_2) préalablement imprégnée de pérovskite. La couche compacte est composée du même matériau que la couche mésoporeuse, soit un matériau transparent conducteur, l'oxyde de titane (TiO_2). Ayant les propriétés de collecteur d'électrons, le TiO_2 est utilisé afin de séparer les charges générées dans la pérovskite.

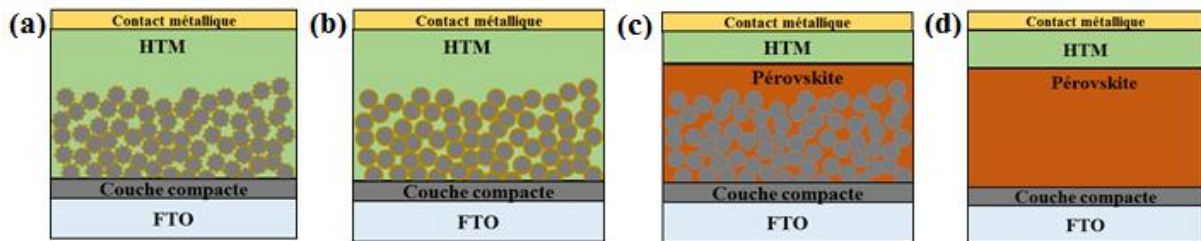


Figure I- 10 : Évolution structurelle des cellules solaires pérovskites : (a) Concept de sensibilisation avec adsorption surfacique des particules de pérovskite, (b) Concept mésostructuré avec une couche non injectrice, (c) Concept mésostructuré en blocks, et (d) Hétérojonction plane.

Dans une étude, les nanoparticules de TiO_2 ont été remplacées par des nanoparticules d' Al_2O_3 (*Figure I- 10.b*). Les performances des cellules [12, 16] ont montrés que celles-ci pouvaient fonctionner en l'absence de la couche de TiO_2 mésoporeuse : la couche d' Al_2O_3 joue seulement le rôle de support à la couche photoactive. En effet, à cause des niveaux d'énergies des bandes de conduction de ces deux matériaux, l'injection de la pérovskite vers cette couche est impossible. Dans ce cas, le transfert des électrons se fait directement entre la pérovskite et le TiO_2 compact sans injection dans les nanoparticules. Cela met ainsi en évidence le transport de charges dans la pérovskite.

Une structure mésoporeuse en blocks (*Figure I- 10.c*) a ensuite été proposée dans laquelle la pérovskite recouvre la surface des nanoparticules de TiO_2 après avoir rempli les pores du film mésoporeux. Après infiltration par la pérovskite, une couche compacte et épaisse se forme au-dessus de la couche d'oxyde. La pérovskite peut aussi être directement déposée entre un TCO et un HTM plans afin de créer des PSCs à hétérojonction plane, soit une architecture de type « couches minces ». (*Figure I- 10.d*). Ce type d'architecture peut être subdivisé en deux groupes : la structure de type n-i-p (verre/TCO/ETM/pérovskite/HTM/métal) et celle de type p-i-n (verre/TCO/HTM/pérovskite/ETM/métal) en fonction de l'ordre de dépôt des différentes couches. En effet, les propriétés électroniques de la pérovskite (longueur de diffusion et durée de vie des porteurs de charges) lui permettent de fonctionner sans oxyde mésoporeux.

À l'heure actuelle, les PSCs en architecture mésostructurée sont plus performantes que celles à hétérojonction plane du fait d'un meilleur transport des charges et d'une diminution des recombinaisons. Cependant, pour une pérovskite ayant une plus grande longueur de diffusion, une jonction plane serait alors favorable pour une collecte et un transport de charges efficaces sans recombinaisons significatives [2].

3. L'électrode transparente à base d'oxyde de zinc

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc furent dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Cependant, ce matériau a connu un fort regain d'intérêt depuis les années 2000 due à une meilleure compréhension de ses propriétés physiques permettant d'envisager des applications variées (cellules solaires, diodes lasers, diodes électroluminescentes,...). Le ZnO est devenu ainsi l'un des matériaux les plus activement étudiés pour des applications dans différents domaines et cela en raison de ses propriétés physique et chimique remarquables (large gap, énergie de liaison des excitons élevée, synthèse à bas coûts, possibilité déposer différentes morphologies de nanostructures,...).

3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

3.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc existe sous forme naturelle, sous le nom de zincite, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur II-VI pouvant cristalliser sous forme würtzite, blende de zinc ou rocksalt. Dans les conditions standards de température et de pression, le ZnO est thermodynamiquement stable dans une structure type würtzite représentée sur la *Figure I- 11* correspondant au groupe d'espace $P6_3mc$ [76]. À l'état naturel, le ZnO est uniquement trouvé sous cette forme. La structure würtzite correspond à un empilement de doubles couches compactes selon l'axe c , [001] formées par les atomes d'oxygène et de zinc, formant deux sous-réseaux hexagonaux dont les paramètres de mailles sont :

$$a = 0.325 \text{ nm}$$

$$b = 0.521 \text{ nm [77, 78]}$$

Avec une coordinance [4-4] et une forte électronégativité de l'atome d'oxygène, les liaisons Zn-O présentent donc à la fois un caractère covalent et ionique.

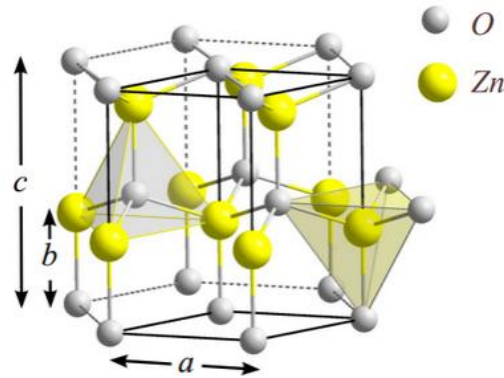


Figure I- 11 : Structure cristallographique du ZnO [79].

La différence importante de rayon ionique qui existe entre le cation Zn^{2+} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) et l'anion O^{2-} ($r = 1,38 \text{ \AA}$) qui composent la structure, entraîne la formation d'espaces vides entre les atomes. Il apparaît ainsi qu'environ 55 % du volume du cristal demeure inoccupé. Cette structure que l'on peut qualifier de lacunaire est propice à l'insertion en position interstitielle d'atomes de zinc ou d'impuretés.

De plus, la structure wurtzite n'étant pas centrosymétrique, le ZnO présente une certaine polarité suivant l'axe c qui se traduit par une polarisation intrinsèque spontanée. En cas de contrainte du matériau, une polarisation piézoélectrique peut venir s'ajouter à cette polarisation et elles forment alors un champ électrique interne. Ce champ électrique permet alors de séparer spatialement les charges, ce qui minimise les recombinaisons [80]. Cette absence de centre d'inversion est aussi à l'origine de la croissance anisotrope du ZnO suivant l'axe c [81]. Grâce ses propriétés piézoélectriques, le ZnO est un matériau idéal pour des applications dans les capteurs et actionneurs.

3.1.2. Propriétés optiques

Le ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3.3 eV à 300 K) lorsqu'il est préparé dans les conditions classiques, ce qui lui permet d'être transparent au spectre solaire dans le domaine du visible. Dans le cas d'un dopage élevé, le gap peut augmenter jusqu'à 3.9 eV [82]. Cette caractéristique est nécessaire pour que le matériau soit transparent. En effet, avec un gap supérieur à 3 eV, l'énergie du spectre du visible $h\nu$ ($1,65 < h\nu < 3,26 \text{ eV}$) est insuffisante pour être absorbée par un mécanisme de transition électronique, de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le matériau possède un indice de réfraction d'environ 2,0 qui varie en fonction de la longueur d'onde [83]. Avec une excitation lumineuse, d'une énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, l'oxyde de zinc est capable d'émettre des photons. Ce phénomène de luminescence

varie selon les caractéristiques du ZnO. Ainsi, le rayonnement émis peut aller du proche UV ($\lambda = 350$ nm) au visible ($\lambda = 550$ nm, rayonnement vert) [84]. L'exciton, dont l'énergie de liaison est égale à 60 meV, se manifeste par un pic d'absorption à une énergie proche de celle du gap.

3.1.3. Propriétés électriques

Électriquement, c'est un semi-conducteur intrinsèquement dopé n dû à un excès d'électrons et il possède une structure électronique proche de celle du TiO₂ [85]. Cet excès d'électrons peut être généré par des défauts apparents dans la structure cristalline, induisant un déséquilibre stœchiométrique de l'oxyde. En effet, il s'avère que la structure du ZnO présente des lacunes d'oxygène ou bien un excès de zinc, placé dans des sites interstitiels Zn, créant ainsi des centres donneurs d'électrons.

Le ZnO possède une mobilité électronique supérieure à celle du TiO₂ (200 - 300 cm². V.S⁻¹ pour ZnO contre 0,1 - 4 cm². V.S⁻¹ pour TiO₂) [86-88]. Dans le cas du ZnO non dopé, la conductivité varie entre 10⁻³ et 10⁻² ohm⁻¹Cm⁻¹ alors que dans le cas du ZnO dopé, la conductivité pouvait atteindre une valeur maximale comprise entre 10¹ et 10² ohm⁻¹Cm⁻¹ [89]. La conductivité du matériau peut encore être améliorée par un dopage extrinsèque qui consiste en l'incorporation d'impuretés dans le réseau cristallin du semi-conducteur. Ces éléments dopants peuvent s'insérer dans la maille par deux types de mécanismes : substitutionnel ou interstitiel. Dans le cas d'un dopage cationique, les éléments dopants appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau périodique (avec une nette préférence pour le groupe III) et se substituent dans le réseau à un atome de zinc ou se positionnent en site interstitiel. Les éléments fréquemment utilisés sont le bore B, l'aluminium Al, le gallium Ga ou encore l'indium In [86, 87, 88, 90]. En admettant que le ZnO forme un cristal ionique, des électrons de la couche de valence de ces éléments vont être utilisés pour créer la liaison ionique avec les atomes d'oxygène tandis que ceux excédentaires, libres, pourront diffuser dans le cristal et être cédés dans la bande de conduction. Dans le cas du dopage anionique, les éléments dopants sont des halogènes qui appartiennent au groupe VII du tableau périodique et viennent se substituer à l'atome d'oxygène. Les plus utilisés sont le fluor F et le chlore Cl [91, 92]. Il existe donc une grande variété d'éléments pouvant potentiellement doper le ZnO, ce qui suscite l'engouement de nombreuses équipes

Lorsque le ZnO est suffisamment dopé par un élément extérieur, il devient un semi-conducteur dégénéré, c'est-à-dire que son niveau de Fermi est situé à proximité de la bande de conduction (BC), voire dedans. Ainsi, à température ambiante, la bande de conduction est occupée par des électrons, rendant le TCO conducteur. La structure cristalline du ZnO décrite précédemment est celle envisagée idéalement. Dans ces conditions, la très grande largeur de bande interdite du matériau le rendrait isolant.

3.2. Principales méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

Il existe différentes méthodes de croissance du ZnO par voie physique telles que le dépôt Vapeur Liquide Solide (VLS) [93], l'épithaxie à jet moléculaire [94], l'évaporation thermique [95], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [96, 97], et la pulvérisation cathodique [98]. Des méthodes de dépôt en solution ont été développées en parallèle avec comme pour objectif principal de diminuer les coûts de production. Celles-ci sont mises en œuvre à pression atmosphérique, à des températures peu élevées, et dans la majorité des cas dans des milieux aqueux. Parmi ces méthodes se trouvent le dépôt par bain chimique (CBD) [98, 99, 100], le procédé sol-gel, la pyrolyse d'aérosol liquide [101, 102, 103], le procédé hydrothermique [104] et l'électrodépôt [105, 106, 107].

3.2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est le procédé de dépôt qui s'est imposé au cours des années comme la référence en matière de synthèse de couches minces d'oxyde de zinc dopé et non dopé. Cette technique, qui nécessite un vide très poussé, est basée sur l'ionisation d'un gaz, souvent inerte d'Ar ou de N₂ mais pouvant être mélangé à un gaz réactif comme O₂, afin de générer un plasma confiné près d'une cible (la cathode) par la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les atomes ionisés du plasma sont accélérés jusqu'à la surface de la cible et la bombardent avec suffisamment d'énergie pour en arracher des atomes. Les atomes du matériau cible, pulvérisés avec une énergie cinétique élevée, peuvent alors se déposer sur le substrat pour former des films minces très adhérents.

Dans le cas de la synthèse du ZnO:Al par pulvérisation cathodique, la cible source du matériau à déposer est généralement une céramique de ZnO contenant un pourcentage donné d'Al₂O₃ [108, 109] mais peut être également constituée d'un alliage Zn:Al dans le cas où O₂ est utilisé comme gaz réactif. La technique permet l'obtention de couches homogènes d'une très grande qualité dont l'épaisseur est finement contrôlée.

3.2.2. *Dépôt chimique en phase vapeur*

Cette méthode de synthèse permet de réaliser des couches minces à partir de précurseurs métalliques gazeux qui réagissent chimiquement à la surface d'un substrat chauffé. Elles se déroulent sous vide mais un vide bien moins poussé qu'avec le procédé de pulvérisation cathodique. Elle permet l'obtention de couches très homogènes, denses et adhérentes au substrat. Les précurseurs couramment employés pour la synthèse du ZnO par cette méthode sont des alkyles de métaux comme le diéthylzinc (DEZ) pour la source de zinc et H₂O₂ ou O₂ comme source d'oxygène [110, 111]. Le dopage du ZnO peut être envisagé de manière contrôlée en ajoutant à la phase gazeuse un précurseur de l'élément dopant, conférant au matériau de bonnes caractéristiques optoélectroniques. Néanmoins, il existe certaines limitations à l'emploi de ces techniques, et notamment la température à laquelle le substrat est porté. En effet, les réactions chimiques ont généralement lieu à des températures élevées pouvant entraîner la modification des propriétés des matériaux constituant le substrat. Un gaz vecteur, souvent inerte, transporte les molécules de précurseurs à proximité du substrat dans un réacteur. Il arrive que sous certaines conditions des réactions chimiques aient lieu entre les précurseurs dans la phase vapeur, entraînant une mauvaise qualité du dépôt. Mais dans le cas où celles-ci sont contrôlées, les molécules de précurseurs s'adsorbent à la surface du substrat, diffusent et réagissent entre elles par décomposition thermique. Il y a alors nucléation ou incorporation à un plan cristallin déjà existant du produit de la réaction pour former un film solide. Les sous-produits et résidus de la réaction, plus volatils, se désorbent avant d'être évacués du réacteur par le gaz vecteur.

3.2.3. *Synthèse électrochimique*

L'électrodépôt de ZnO qui est un oxyde métallique fut développé pour la première fois par les groupes de D. Lincot et M. Izaki dans les années 1990 [107]. Il s'agit d'un procédé d'électroprécipitation qui permet une croissance de films minces, très cristallins. La synthèse électrochimique est une technique de synthèse qui présente de nombreux avantages. D'un point de vue économique, c'est une méthode considérée à bas coûts du fait d'une température de travail n'excédant pas 90 °C, la réutilisation des bains et l'utilisation de composés abondants en solution, le plus souvent aqueuse, à pression atmosphérique. De plus, la technique est connue pour ne nécessiter que des équipements relativement peu onéreux et être aisément adaptable à plus grande échelle. D'un point de vue matériau, le rendement faradique, plutôt élevé, du dépôt - aux alentours de 80-90 % - assure la croissance de couches de grande

qualité dont l'épaisseur et la géométrie (nanocolonnes, nanofils, porosité...) [112-114] peuvent être contrôlées par les conditions expérimentales. De plus, grâce à cette méthode, il est possible de jouer sur les différents paramètres de dépôt tels que la concentration des précurseurs, la température du bain, la densité du courant, le potentiel appliqué, la charge échangée durant l'électrodépôt afin de faire varier les propriétés structurales et électriques de la couche. Cela est en effet l'un des plus grands avantages de l'électrodépôt de ZnO, ce qui n'est pas possible avec le TiO₂, matériau actuellement le plus utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite.

3.2.3.1. Oxydation d'électrodes métalliques

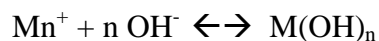
Un métal s'oxyde naturellement à l'air et en présence d'eau, il se forme alors une couche oxydée qui peut passiver le métal. Cette oxydation naturelle est cinétiquement assez lente et n'est pas suffisante pour répondre aux besoins technologiques et industriels. Elle peut donc être amplifiée et mieux contrôlée en l'effectuant par électrolyse. De nombreux métaux (nickel, zinc, aluminium, titane, zirconium...) constituant l'électrode elle-même ou déposés en films minces sur une électrode peuvent ainsi être oxydés électrochimiquement par application d'un courant anodique selon la réaction générale suivante, où M est considéré comme un métal bivalent :



La couche d'oxyde ainsi formée sert généralement à protéger les métaux. Dans le cas de l'oxyde de zinc, une couche mince peut être obtenue par oxydation d'une anode en zinc. Cependant, cette technique peut nécessiter l'application d'un potentiel très élevé (pouvant atteindre plusieurs dizaines de volts).

3.2.3.2. Précipitation par variation de pH à l'électrode : cas du ZnO

Lors de l'oxydation de métaux par voie électrochimique, il a été observé qu'un précipité, s'avérant être l'hydroxyde métallique, peut se former à la surface de l'électrode conjointement à l'oxyde. Dans le même esprit, Switzer *et al* ont proposé une voie de synthèse permettant la précipitation électrochimique de cations métalliques sous forme d'hydroxydes et d'oxydes [115, 116]. Celle-ci repose sur la génération d'espèces basiques, comme les ions hydroxydes OH⁻, au voisinage de l'électrode par réduction électrochimique. Oxydes et hydroxydes précipitent communément à un pH approprié, qui diffère selon les espèces métalliques. Néanmoins, les réactions générales mises en jeu peuvent se traduire par les équilibres chimiques suivants :



L'apport d'ions hydroxydes OH^- peut se faire par le biais de différents précurseurs. Ceux envisagés sont l'eau, les ions nitrates NO_3^- , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou encore l'oxygène moléculaire O_2 , dissous en solution, qui par réduction électrochimique génèrent des ions hydroxydes à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes :

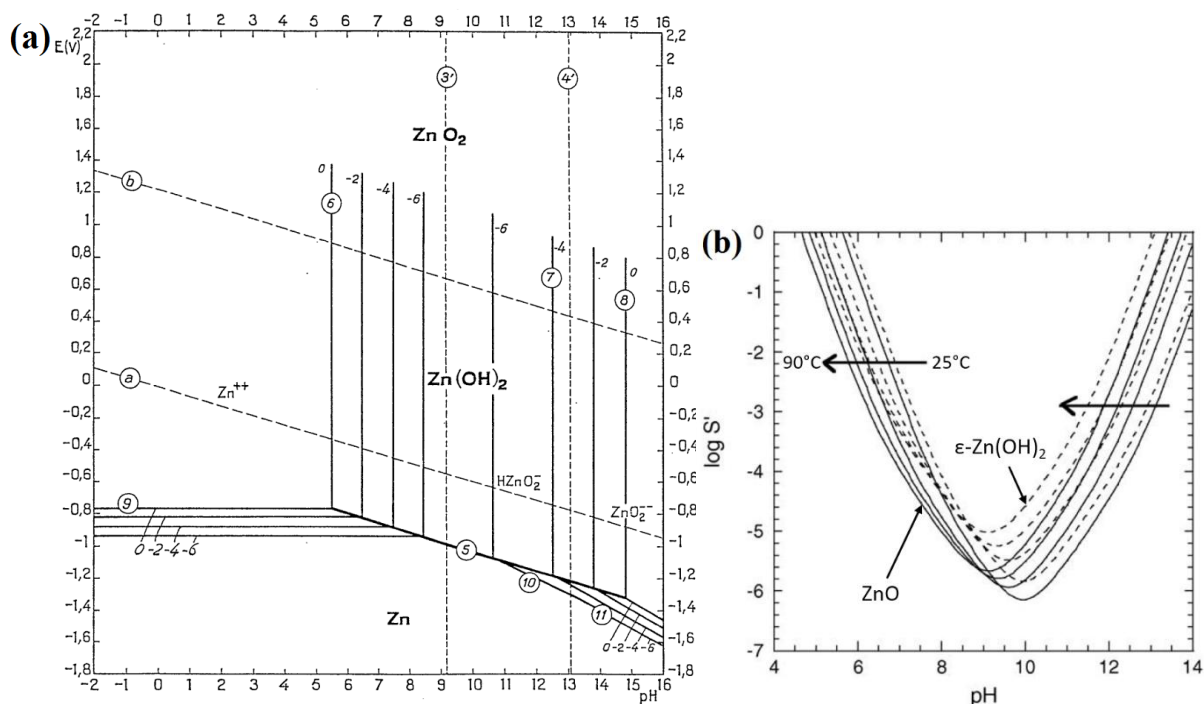
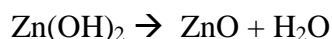
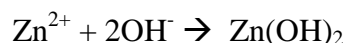


Figure I- 12 : (a) Diagramme potentiel-pH du zinc à 25 °C ; (b) Effet de la température sur la solubilité conditionnelle du Zn(II) en présence de 0,1 M de Cl^- et considérant $\text{ZnO}(s)$ (en ligne pleine) et $\text{Zn(OH)}_2(s)$ (en ligne pointillée) comme composés solides. [118].

Le diagramme potentiel-pH du zinc, construit par Pourbaix en *Figure I- 12.a*, montre que l'hydroxyde de zinc peut se former à partir de pH 9. Cependant, le diagramme ne prévoit pas la formation du ZnO . C'est S. Peulon qui par l'étude des diagrammes de solubilité du zinc, comme ceux de la *Figure I- 12.b*, montre que la précipitation du ZnO est plus stable que celle

de l'hydroxyde. Ainsi, si la concentration en OH^- à l'électrode est suffisante pour déplacer le pH, l'oxyde de zinc peut précipiter selon les réactions suivantes :



La synthèse du composé se fait donc en deux étapes successives : tout d'abord la réduction électrochimique du précurseur d'ions hydroxydes puis la précipitation de l'ion Zn^{2+} avec les ions OH^- suivie d'une déshydratation. La perte d'une molécule d'eau, permettant le passage de l'hydroxyde à l'oxyde, implique que la solution soit chauffée entre 70 et 90 °C [118]. La synthèse de ZnO n'est pas réalisée électrochimiquement mais initiée par électrolyse. La méthode paraît simple mais pour être applicable au zinc et à d'autres éléments métalliques, il faut que le potentiel de réduction de l'élément considéré soit inférieur à celui du système du précurseur d'oxygène. Cette contrainte est primordiale pour obtenir le composé oxygéné souhaité et non un mélange d'oxyde et/ou hydroxyde et de métal pur. En cela, le zinc est, pour ainsi dire, l'élément idéal car son potentiel de réduction est très négatif comparé à celui des précurseurs évoqués précédemment - excepté celui de l'eau.



La gamme de potentiels assez large permet l'obtention d'un composé oxygéné sans formation du zinc métallique. Néanmoins, la croissance et les propriétés de l'oxyde de zinc électrodéposé peuvent être grandement influencées par la nature du précurseur d'oxygène d'une part et par l'électrolyte d'autre part. Les études menées dans ces différents milieux sont décrites dans le chapitre suivant.

4. Le transporteur de trous (HTM) et le contact métallique

4.1. Le transporteur de trous

4.1.1. *Choix du HTM*

Afin d'extraire les trous de manière sélective de la pérovskite, un transporteur de trous est déposé au-dessus de la couche de pérovskite. Héritée de dispositifs dont l'architecture et les principes opérationnels sont similaires tels que les cellules solaires organiques (OPV) ou les DSSCs, les cellules solaires pérovskites ont bénéficié d'un large choix de HTM largement étudié au cours des quinze dernières années. Les transporteurs de trous à l'état solide peuvent

être divisés en trois catégories : les molécules inorganiques, les polymères et les petites molécules organiques. Les HTM inorganiques utilisés dans les cellules solaires pérovskites tels que CuI, CuSCN et NiO, en dépit de leurs faibles coûts et de la mobilité élevée des trous, souffrent de l'inconvénient que le solvant utilisé pour le dépôt peut dissoudre la pérovskite compromettant la stabilité du dispositif. Les matériaux polymères (*Figure I- 13*) présentent un processus de purification complexe, une faible solubilité, un poids moléculaire indéfini et une pénétration difficile dans le matériau nanostructuré, ce qui a conduit à la poussée des efforts pour concevoir des molécules organiques (*Figure I- 14*) comme HTM.

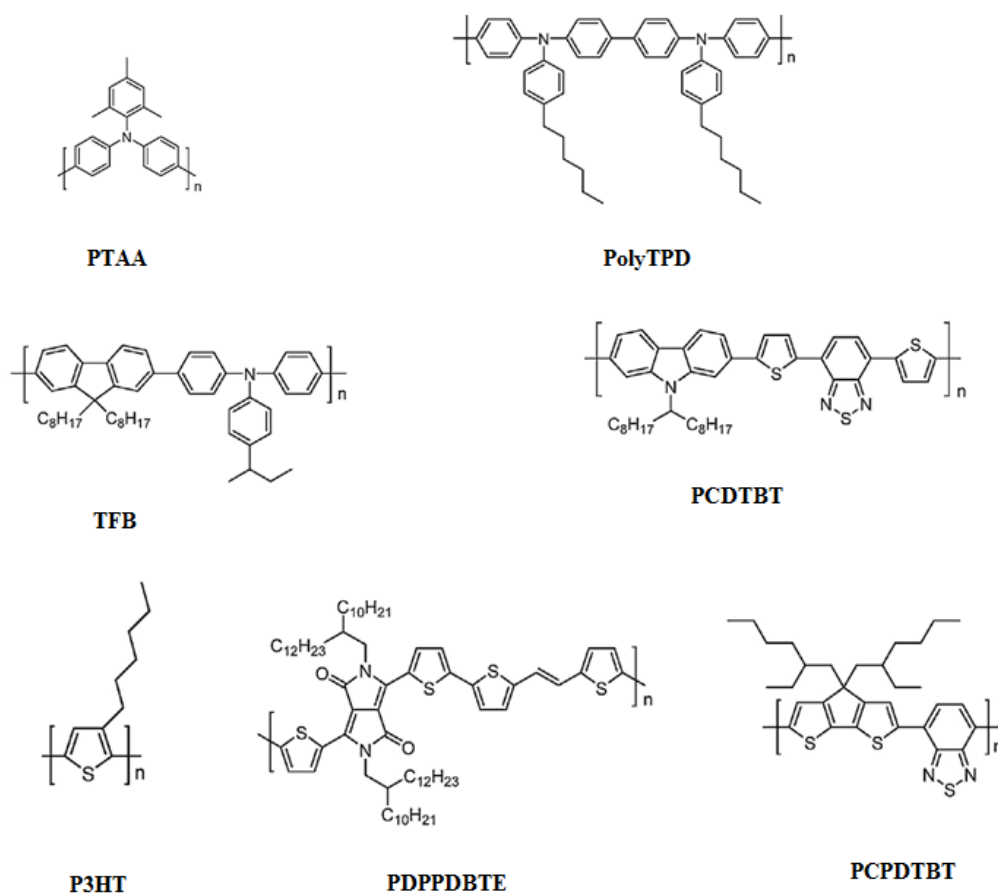


Figure I- 13 : Structures chimiques des polymères conjugués utilisées en tant que matériau transporteur de trous.

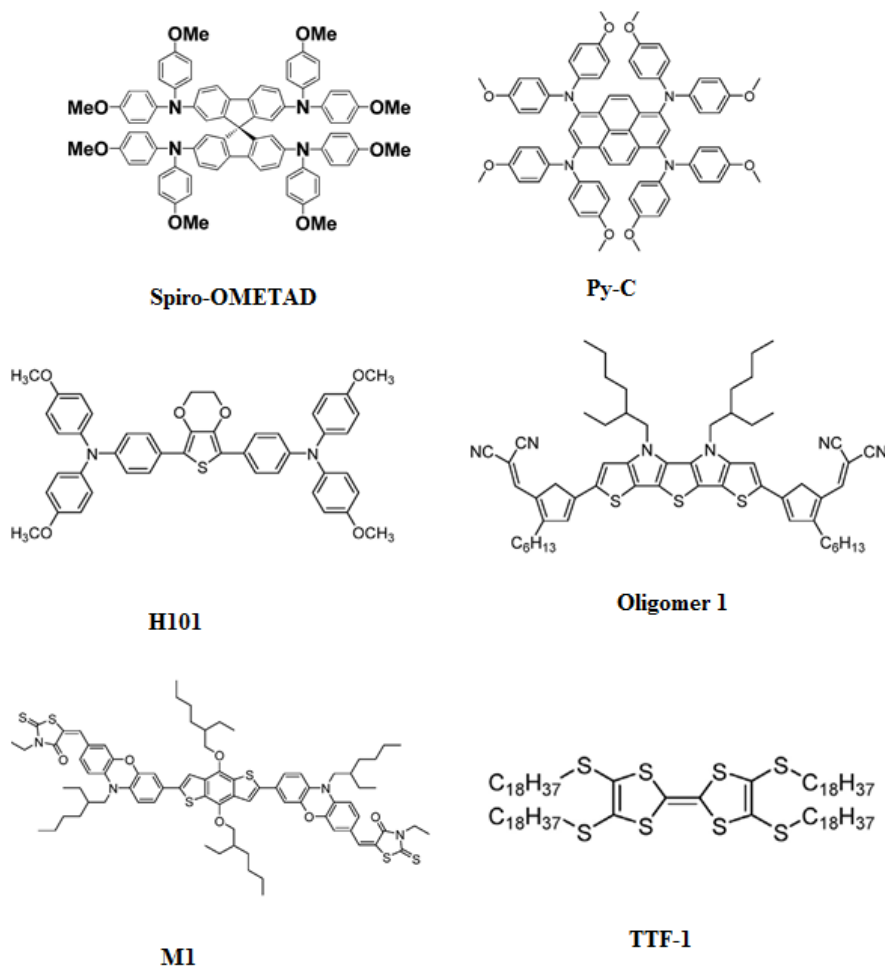


Figure I- 14 : Structures chimiques de petites molécules organiques utilisées en tant que matériau transporteur de trous.

Les transporteurs de trous organiques peuvent être dissous dans un solvant à température ambiante et leurs niveaux d'énergie peuvent être modifiés de telle sorte à ce qu'ils correspondent à ceux de la pérovskite. Pour permettre un transport efficace et rapide des trous à partir de la surface de la pérovskite, le transporteur de trou doit être un matériau de type p requérant une bonne conductivité et une bonne mobilité. Le choix du transporteur de trous utilisé est important pour l'obtention de bonnes performances de cellules. Dans le cadre de ce travail de thèse, il a été choisi de travailler avec le spiro-OMETAD [2,2', 7,7'-tétrakis (N, N-di-*p*-méthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène] matériau déjà bien étudié dans le passé et considéré comme le matériau conducteur de trous de référence pour les DSSCs. Ce dérivé de spirobifluorène fait partie des verres moléculaires, dont l'utilisation dans les cellules solaires pérovskites s'est faite dès leur apparition par M. Grätzel. Malgré sa complexité de synthèse qui se traduit par des prix très élevés et son dopage qui est difficilement contrôlable, le spiro-OMETAD reste néanmoins à ce jour l'HTM donnant les meilleures performances dans les cellules solaires [119].

4.1.2. Propriétés du spiro-OMETAD

4.1.2.1. Propriétés optoélectroniques

Pour permettre la collecte efficace des trous à l'interface pérovskite-HTM, le niveau énergétique de l'orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du spiro-OMETAD doit être plus élevé que la bande de valence de la pérovskite. De plus, la différence énergétique entre ces deux niveaux (ΔE) doit être suffisamment importante pour fournir le maximum de force d'entraînement des trous et faciliter leur injection dans le spiro-OMETAD. La *Figure I- 15* présente les niveaux d'énergie de la jonction entre le spiro-OMETAD et la pérovskite. Avec une HOMO située à -5.2 eV et une différence de 0.23 eV entre les niveaux énergétiques de la HOMO du spiro-OMETAD et de la bande de valence de la pérovskite, le spiro-OMETAD répond aux propriétés attendues.

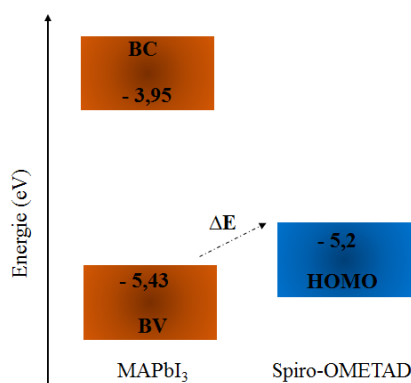


Figure I- 15 : Position des niveaux d'énergie de la jonction MAPbI₃/spiro-OMETAD [120].

De plus, le spiro-OMETAD présente une absorption presque nulle dans le visible, c'est-à-dire une bonne transparence, caractéristique importante dans le fonctionnement des cellules sensibilisées.

4.1.2.2. Propriétés morphologiques

La température de transition vitreuse du spiro-OMETAD est de 123 °C : il est donc amorphe à température ambiante, et possède une bonne stabilité thermique.

Pour une bonne injection de la pérovskite vers le transporteur de trous, les deux matériaux doivent nécessairement avoir un bon contact. Cela nécessite donc une bonne infiltration du transporteur de trous dans les pores de la pérovskite ce qui dépend de la manière de déposer le matériau. Grâce, à sa faible masse moléculaire (1230 Mw), le spiro-OMETAD peut facilement accéder aux pores de la pérovskite contrairement aux polymères tels que le P3HT aussi utilisés dans les cellules solaires pérovskites.

4.1.2.3. Transport de charges

Le spiro-OMETAD dans sa forme intrinsèque possède une très faible mobilité $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [121, 122] comme la plupart des matériaux organiques conjugués, ce qui ne permet pas son utilisation directe comme HTM. Un dopage de ce matériau est donc nécessaire afin d'améliorer sa conductivité. Pour réduire la résistance de transport de charges dans le spiro-OMETAD, celui-ci nécessite d'être partiellement oxydé par l'oxygène ce qui permet de déplacer le niveau de Fermi vers la HOMO renforçant ainsi que le caractère de type p du spiro-OMETAD [121-123]. Cependant, la présence d'oxygène à lui seul n'est pas suffisante pour permettre une oxydation efficace.

Afin d'augmenter le nombre de porteurs de charges dans le matériau à travers une meilleure oxydation de celui-ci, il est possible d'ajouter des additifs qui sont des dopants de type p tels que le sel de lithium bis (trifluoromethane) sulfonimide (Li-TFSI) et la tert-butylpyridine (t-BP). Le rôle de ces additifs dans l'oxydation du spiro-OMETAD et dans l'amélioration des performances a largement été étudié.

❖ Propriétés du Li-TFSI

L'ajout du Li-TFSI dont la structure est représentée sur la *Figure I- 16* dans le spiro-OMETAD agit comme un dopant de type p et participe à l'oxydation de ce dernier en présence d'oxygène et de lumière. Il en résulte un transfert de charges positives vers les molécules hôtes augmentant la densité de trous ainsi que la mobilité du spiro-OMETAD. De plus, le Li-TFSI introduit aussi des anions accepteurs immobiles qui vont générer des pièges coulombiens profonds. À partir d'une certaine concentration de sel de lithium, les puits coulombiens vont se superposer et diminuer la hauteur de la barrière pour le mécanisme de sauts de charges. Cela permet donc d'augmenter la mobilité du spiro-OMETAD d'un ordre de grandeur [121, 124-126]. Il a été démontré que l'augmentation de la conductivité du spiro-OMETAD contenant du Li-TFSI est liée à un effet sur les propriétés de transport dans le volume du transporteur de trous et non à l'amélioration de l'injection des charges. En effet, celui-ci permet de diminuer les recombinaisons entre les trous du spiro-OMETAD et les électrons présents dans la pérovskite ce qui s'accompagne d'une augmentation du J_{SC} [122, 123].

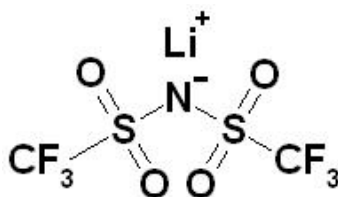


Figure I- 16 : Structure chimique du Li-TFSI.

❖ Propriétés du t-BP

Le t-BP (Figure I- 17) est habituellement ajouté au spiro-OMETAD pour diminuer les recombinaisons de charges ce qui se traduit par une légère amélioration du V_{oc} , mais sa présence n'est pas nécessaire pour le bon fonctionnement de la cellule. Cet additif n'a aucun impact sur l'oxydation du matériau contrairement au Li-TFSI et à la lumière [126]. Il permet cependant une meilleure solubilisation du sel de lithium dans le transporteur de trou et améliore fortement la qualité du film déposé en augmentant la polarité de la solution déposée.

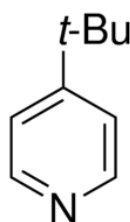


Figure I- 17 : Structure chimique du t-BP.

4.2. Le contact métallique

Le contact métallique dont le rôle est de collecter les trous doit assurer un bon contact ohmique avec le conducteur de trou. Cela nécessite donc de choisir un matériau dont le travail de sortie, soit le plus proche possible de la HOMO du transporteur de trous, car dans le cas contraire cela engendrerait une forte diminution du V_{oc} .

Les matériaux les plus utilisés sont des métaux nobles tels que l'or ou l'argent avec des travaux de sortie de -5.1 eV et -4.6 eV respectivement [127, 128], et qui ne réagissent pas chimiquement avec le transporteur de trous organique et ne diffusent pas à l'intérieur de celui-ci.

5. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur le photovoltaïque et plus particulièrement sur les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Cette partie nous a permis d'aborder dans un premier temps le contexte actuel du photovoltaïque avec ses différentes filières : silicium, couches minces et troisième génération. Dans une seconde partie nous avons présenté de manière détaillée le matériau pérovskite hybride, ses propriétés ainsi que les différentes techniques possibles pour déposer ce matériau. Ses propriétés structurales, électriques et optiques font de lui un matériau très attractif dans le domaine du photovoltaïque. Nous avons aussi vu dans cette partie l'évolution incroyable des performances de ce type de cellules qui ont augmenté très rapidement au cours de ces dernières années. Cela a principalement été permis grâce à des efforts énormes réalisés en termes de propriété morphologique et structurale du film de pérovskite à travers des études portant sur la technique de dépôt, les solvants et le choix des précurseurs.

Dans la troisième partie, nous avons détaillé les propriétés du film d'oxyde de zinc, matériau que nous avons choisi dans cette thèse d'utiliser comme couche collectrice d'électrons à la place de l'oxyde de titane habituellement utilisé dans les cellules solaires à base de pérovskite hybride. Le ZnO présente effectivement les propriétés structurales, optiques et électriques adéquates pour être utilisé en tant que matériau de type n dans ce type de cellules solaires. Nous avons aussi fait un bref revue des différentes techniques de dépôt de ce matériau et en particulier la technique sous vide de pulvérisation cathodique et le dépôt en solution par voie électrochimique.

Enfin, dans une dernière partie de chapitre, nous avons présenté brièvement les deux autres couches qui composent les cellules solaires à base de pérovskite hybride : le transporteur de trou et le contact métallique.