

Synthèse par évaporation thermique de couches minces de
pérovskites sans plomb pour les cellules solaires tandem
pérovskites/silicium

par

Ndembí IGNOUNBA-IGNOUNBA

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE

M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 08 FÉVRIER 2022

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Ndembí Ignoumba-Ignoumba, 2021



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Ricardo Izquierdo, directeur de mémoire
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Sylvain Cloutier, président du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Paul-Vahé Cicek, membre du jury
Département d'informatique à l'UQAM

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 12 DÉCEMBRE 2021

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier du fond de mon cœur mon directeur de recherche professeur Ricardo Izquierdo pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet, pour sa patience, pour son implication, ces orientations bien appréciées et pour m'avoir fait confiance.

Ensuite, je tiens à remercier les responsables des laboratoires à savoir : Gwenaël Chamoulaud, Galyna Shul et Normand Gravel pour leurs disponibilités, leur professionnalisme et leur patience. Aussi, je tiens à remercier mes collègues de travail, particulièrement Rizwan, Mohsen, Ahmed Moulay, Maziar, Alexandre, Mathieu, Deepak et Ahmed. Ils ont été d'une aide incommensurable, notamment Rizwan, Mohsen et Ahmed Moulay, car leurs expertises, leurs conseils et leur aide m'ont propulsé vers la réalisation rapide des expériences et la discussion efficiente des résultats.

Je termine en remerciant ma chère famille, en commençant par mon père Jean-Mesmin et mes mères Marie-Stéphanie et Anzymath qui m'ont accompagné tout au long de ce processus de par leurs conseils très pertinents, leurs encouragements, leur écoute et leur patience. Je n'oublie pas non plus ma femme (Sirandou) et tous mes amis (Saad, Azhr, Kevin et tous les autres) et mes autres proches qui m'ont soutenu inlassablement et ont fait preuve de patience, de bonne écoute et de conseils à mon égard. À tous, je vous remercie du fond du cœur.

Synthèse par évaporation thermique de couches minces de pérovskites sans plomb pour les cellules solaires tandem pérovskites/silicium

Ndembi IGNOUMBA-IGNOUMBA

RÉSUMÉ

Dans le contexte énergétique et climatique actuel, l'utilisation de l'énergie solaire pour l'industrie photovoltaïque représente une solution viable et durable. Toutefois, les cellules solaires les plus commercialisées souffrent de grandes pertes en efficacité dues à des limites théoriques. Actuellement, une des solutions les plus étudiées sont les cellules tandem pérovskites/silicium. Bien qu'elles aient fait leurs preuves en termes d'efficacités, ses cellules souffrent d'instabilité lorsqu'exposées aux conditions ambiantes ou à la lumière. De plus, elles possèdent une concentration non négligeable en complexe de plomb hautement soluble dans l'eau, ce qui nuit grandement à leur commercialisation. Dans ce mémoire, nous proposons donc d'utiliser la méthode de synthèse de couches minces par évaporation thermique séquentielle afin de contrôler précisément l'épaisseur, la cristallinité, l'absorption, les bandes d'énergies, la morphologie et la mobilité des couches de type $\text{Ag}_x\text{Bi}_y\text{I}_{x+3y}$. Nous avons aussi fait la preuve que les couches d'iodure de bismuth d'argent sont stables dans les conditions ambiantes de recuit en fonction du mode d'évaporation. Ainsi, ce mémoire constitue les premiers pas vers la fabrication d'une cellule tandem pérovskite sans plomb/silicium performante et stable.

Mots-clés : Pérovskites sans plomb, évaporation thermique, stabilité, morphologie de surface, cristallinité, bandes d'énergies, absorption, mobilité.

Vapor-deposited perovskites thin films for lead-free perovskites/silicon tandem solar cells

Ndembi IGNOUMBA-IGNOUMBA

ABSTRACT

In the current energy and climate context, the use of solar energy for the photovoltaic industry is a viable and sustainable solution. However, most commercialized solar cells suffer from great losses in efficiency due to theoretical limits. One of the most studied solutions today are perovskite/silicon tandem solar cells. Although they've proven to have high efficiency, perovskites thin films suffer from instability when exposed to ambient conditions or to light. Also, they have a significant amount of highly soluble lead complexes, which greatly hinder their commercialization. In this work, we propose the use of thermal evaporation as a method for synthesizing stable $\text{Ag}_x\text{Bi}_y\text{I}_{x+3y}$ thin films. This method enables to precisely control the thickness, the crystallinity, the absorption, the energy bands, the morphology and mobility of the synthesized layers. We've also proven that depending on the evaporation mode, silver bismuth iodide films are stable during annealing in ambient conditions. Hence, this work opens the door to manufacturing stable lead-free perovskite thin film, which constitutes the first step towards stable lead-free perovskite/silicon tandem cells.

Keywords: Silver bismuth iodide perovskites, thermal evaporation, stability, surface morphology, crystallinity, energy bands, absorption spectrum, mobility measurements.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE LITTÉRATURE	9
1.1 Conceptualisation des cellules	9
1.1.1 Généralités sur la lumière	9
1.1.2 Théorie des bandes et absorption des photons.....	12
1.1.3 Jonction p-n.....	14
1.2 Paramètres clés de la jonction p-n et optimisation.....	21
1.2.1 Courant de court-circuit.....	22
1.2.2 La tension de circuit ouvert.....	28
1.2.3 Le facteur de remplissage	30
1.3 Hétérojonction.....	31
1.3.1 Contact hétérojonction.....	32
1.3.2 Séparation des charges.....	35
1.3.3 Contact métal/semi-conducteur	37
1.4 État de l'art.....	39
1.4.1 Pérovskites au plomb	39
1.4.2 Types de superposition pour cellules tandem	45
1.4.3 Optimisation des bandes interdites pour cellules tandem	47
1.4.4 Cellules tandem en littérature	48
1.4.5 Configuration tandem optimale	49
1.4.6 Pérovskites sans plomb	50
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE.....	55
2.1 Fabrication des cellules Ag-Bi-I	55
2.1.1 Évaporation thermique des couches Ag-Bi-I.....	55
2.1.2 Dépôt des couches HTM, ETL et Ag.....	58
2.2 Techniques de caractérisation	59
2.2.1 Mesure précise des épaisseurs	59
2.2.2 Proportions atomiques et morphologie	62
2.2.3 Cristallinité.....	64
2.2.4 Absorbance, coefficient d'absorption et bande interdite	66
2.2.5 Bandes de valence et de conduction	69
2.2.6 Mobilité.....	71
2.2.6.1 Technique SCLC.....	72
2.2.6.2 Fabrication des échantillons.....	79
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	81
3.1 Proportions atomiques	81
3.2 Cristallinité.....	85
3.2.1 Précurseurs AgI et BiI ₃	85

3.2.2	Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	90
3.2.2.1	Reproductibilité de la cristallinité.....	96
3.2.2.2	Température de recuit	101
3.2.2.3	Effets des conditions ambiantes.....	109
3.2.2.4	Recuit sous vapeur de BiI_3	114
3.2.2.5	Temps de recuit optimal.....	120
3.2.2.6	Stabilité temporelle des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	126
3.3	Absorption et bandes d'énergie des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	130
3.3.1	Précursors et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	130
3.3.2	Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$	135
3.3.3	Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$	140
3.3.4	Discussion	143
3.4	Morphologie.....	144
3.4.1	Résultats	145
3.4.2	Discussion	148
3.5	Mobilité des trous et des électrons.....	152
3.5.1	Trous	152
3.5.2	Électrons	157
3.5.2.1	Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$	157
3.5.2.2	Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$	162
3.5.3	Discussion	165
3.6	Résultats préliminaires des cellules solaires Ag_2BiI_5 et discussion	168
3.6.1	Cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$	169
3.6.2	Cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$	172
	CONCLUSION.....	177
	RECOMMANDATIONS	179
	LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	180

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1	Revue de littérature sur la bande interdite de BiI_3
Tableau 3.2	Mobilités moyennes des trous pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ en fonction du recuit
Tableau 3.3	Mobilités électroniques moyennes des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ en fonction du recuit et l'électrode à l'interface
Tableau 3.4	Mobilités électronique moyennes des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ en fonction du recuit

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 0.1	Évolution temporelle de l'énergie consommée dans le monde1
Figure 0.2	Distribution des sources énergétiques utilisées en 2018.....3
Figure 0.3	Comparaison de la consommation énergétique mondiale en 2009 avec les réserves des sources d'énergie non-renouvelables et avec le potentiel énergétique en Tw-année par année de certaines sources d'énergie renouvelables4
Figure 0.4	Évolution temporelle de l'efficacité de différentes cellules solaires5
Figure 1.1	Irradiance spectrale d'un corps noir.....10
Figure 1.2	Illustration des interactions de la lumière avec un milieu.....11
Figure 1.3	Discrimination électrique des matériaux en fonction des bandes d'énergies.....13
Figure 1.4	Processus d'absorption et de création de charges.....14
Figure 1.5	Illustration dopage de type N
Figure 1.6	Illustration dopage de type P.....16
Figure 1.7	Illustration d'une jonction PN
Figure 1.8	Bandes d'énergies d'une jonction PN
Figure 1.9	Potentiel externe et courant dans la jonction PN
Figure 1.10	Courbe I-V d'une jonction PN idéale illuminée
Figure 1.11	Modèle d'une jonction PN non idéale
Figure 1.12	Courbe I-V au noir d'une jonction PN non idéale.....23
Figure 1.13	Bande interdite indirecte
Figure 1.14	Efficacité quantique externe d'une cellule au silicium.....25

Figure 1.15	Effets des résistances de série et de shunt sur la courbe I-V d'une cellule	27
Figure 1.16	Courbe I-V et P-V typiques d'une cellule solaire	30
Figure 1.17	Limite théorique d'efficacité pour une diode idéale.....	31
Figure 1.18	Limite de Shockley-Queisser avec les sources de pertes d'énergie	32
Figure 1.19	Type de superposition d'une hétérojonction	33
Figure 1.20	Contact hétérojonction	34
Figure 1.21	Configuration typique d'une cellulaire solaire à couche bloquante	36
Figure 1.22	Contact redresseur métal/semi-conducteur	37
Figure 1.23	Contact ohmique métal/semiconducteur.....	38
Figure 1.24	Structure typique cristalline d'une pérovskite	40
Figure 1.25	Coefficient d'absorption de différentes couches minces.....	41
Figure 1.26	Bandes d'énergies par rapport au vide de différentes couches HTM, ETL et absorbeurs	42
Figure 1.27	Méthodes de synthèse des pérovskites.....	43
Figure 1.28	Type de superposition d'une cellule tandem	46
Figure 1.29	Structure cristalline du complexe Ag-Bi-I.....	52
Figure 1.30	Structures cristallines possibles pour AgBiI ₄	53
Figure 2.1	Évaporateur Mbraun GB-MB-EVA.....	56
Figure 2.2	Enceinte évaporation et creusets. Les lettres a, b, c, d désignent respectivement le port-échantillon, les obturateurs, les sources thermiques et les capteurs	57
Figure 2.3	Erreur sur l'épaisseur en fonction de l'erreur sur le z-factor, en fonction du temps de vie du capteur	60
Figure 2.4	Calibration du tooling factor du capteur de BiI ₃	61
Figure 2.5	Profilomètre mécanique Ambios XP-200	62
Figure 2.6	Microscope TM3000.....	63

Figure 2.7	AFM VistaScope.....	64
Figure 2.8	Illustration technique XRD et composantes	65
Figure 2.9	Instrument de XRD Bruker D8 advance	66
Figure 2.10	Spectromètre UV-visible-infrarouge Perkin Elmer Lambda 750	67
Figure 2.11	Spectres d'absorbances et diagrammes de Tauc	68
Figure 2.12	Diagram de Tauc pour bande directe des couches Ag ₂ BiI ₅ , AgBi ₂ I ₇ et AgBiI ₄	69
Figure 2.13	Spectromètre photoélectron Riken AC-2.....	70
Figure 2.14	Méthode PESA : Variation des photoélectrons en fonction de l'énergie incidente	71
Figure 2.15	Régions de validité de la loi d'ohm et de la loi de Mott-Gurney, en fonction du dopage du matériau et l'épaisseur de celui-ci	74
Figure 2.16	Régimes limités par la charge d'espace. À gauche et droite, respectivement, sans et avec défauts.....	75
Figure 2.17	Variation de l'allure de la courbe I-V au noir en fonction des défauts et des ions présents dans la couche MAPbBr ₂	76
Figure 2.18	Effets de la différence de fonctions de travail entre les métaux sur la pente de la courbe I-V	77
Figure 2.19	L'effet de l'hystérésis sur les courbes I-V au noir	78
Figure 2.20	Schéma illustrant les conditions typiques de mesure et les instruments utilisés lors des mesures de mobilité	79
Figure 3.1	Couches minces évaporées de AgI (gauche) et de BiI ₃ (droite)	81
Figure 3.2	Proportions atomiques obtenues avec l'EDX du TM3000	82
Figure 3.3	Couches minces évaporées non recuites. De gauche à droite Ag ₂ BiI ₅ S, Ag ₂ BiI ₅ C et Ag ₃ BiI ₆ C	83
Figure 3.4	Proportions atomiques des couches Ag ₂ BiI ₅ C et Ag ₂ BiI ₅ S avec TM3000.....	83
Figure 3.5	Spectre XRD des couches minces de BiI ₃ et AgI.....	85
Figure 3.6	Pics expérimentaux des couches BiI ₃ et AgI.....	86

Figure 3.7	Spectre XRD de référence pour les poudres AgI et BiI ₃	87
Figure 3.8	Plans associés aux pics de référence pour les poudres BiI ₃ et AgI.....	88
Figure 3.9	Spectres XRD de BiI ₃ sur différents substrats	89
Figure 3.10	Spectre XRD de la couche Ag ₂ BiI ₅ C non recuite.....	91
Figure 3.11	Spectre XRD du complexe Ag-Bi-I.....	93
Figure 3.12	Spectre XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ S (à gauche) et Ag ₃ BiI ₆ C	94
Figure 3.13	Spectre XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ C - question de reproductibilité	97
Figure 3.14	Échantillons fixés avec ruban adhésif, vue de côté (gauche).....	98
Figure 3.15	Spectres XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ S (à gauche) et Ag ₃ BiI ₆ C (à droite) - question de reproductibilité	99
Figure 3.16	Échantillons stabilisés sur le nouveau port-échantillon.....	100
Figure 3.17	Spectre XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ C fixées	101
Figure 3.18	Image des couches Ag ₂ BiI ₅ C (en bas) et Ag ₂ BiI ₅ S (en haut) recuites.....	102
Figure 3.19	Pics principaux des spectres XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ C recuites à différentes températures et différents temps	103
Figure 3.20	Pics secondaires XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ C recuites à différentes températures	105
Figure 3.21	Spectres XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ S à différentes températures	106
Figure 3.22	Spectre XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ S à différentes températures zoom 2	107
Figure 3.23	Spectres XRD des couches Ag ₃ BiI ₆ C à différentes températures	108
Figure 3.24	Spectres XRD des couches Ag ₃ BiI ₆ C à différentes températures Zoom 2	109
Figure 3.25	Spectres XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ C en fonction	110
Figure 3.26	Spectre XRD des couches Ag ₂ BiI ₅ S en fonction de l'environnement du recuit	111
Figure 3.27	Spectres XRD des couches Ag ₃ BiI ₆ C en fonction de l'environnement de recuit.....	113

Figure 3.28	Four CVD à 5 compartiments de chauffage	115
Figure 3.29	Spectres XRD des couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sous vapeur de BiI_3	116
Figure 3.30	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sous vapeur de BiI_3	118
Figure 3.31	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ sous vapeur BiI_3	119
Figure 3.32	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ à différents temps de recuit	121
Figure 3.33	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes recuits ambients pendant 12 minutes.....	122
Figure 3.34	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ à différents temps de recuits	124
Figure 3.35	Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ à différents	125
Figure 3.36	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuits en fonction de l'épaisseur et le temps du recuit	126
Figure 3.37	Spectre XRD des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ conservées sous azote	127
Figure 3.38	Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ conservées sous azote	128
Figure 3.39	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ conservées sous azote.....	129
Figure 3.40	Diagramme de Tauc pour bandes interdites directes et coefficient d'absorption de BiI_3 , AgI et des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	132
Figure 3.41	Diagramme de Tauc pour bandes interdites indirectes de BiI_3 et des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$	133
Figure 3.42	Diagramme de Tauc (bande interdite directe) pour la famille Ag-B-I	135
Figure 3.43	Diagramme de Tauc (bande directe) et coefficient absorption pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes ambients.....	136
Figure 3.44	Diagramme de Tauc (bande indirecte) pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes ambients	137
Figure 3.45	Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes ambients à différents temps	139
Figure 3.46	Diagramme de Tauc (bande directe) et coefficient d'absorption des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}.....$	141
Figure 3.47	Diagramme de Tauc (bande indirecte) des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}.....$	142

Figure 3.48	Comparaison des coefficients d'absorption entre les couches Ag ₂ BiI ₅ C fixe et Ag ₂ BiI ₅ S	144
Figure 3.49	Images SEM des échantillons Ag ₂ BiI ₅ C fixes en fonction du temps de recuit.....	146
Figure 3.50	Images SEM des échantillons Ag ₂ BiI ₅ S en fonction du temps de recuit.....	147
Figure 3.51	Images AFM des couches Ag ₂ BiI ₅ C fixe et Ag ₂ BiI ₅ S recuites	148
Figure 3.52	Revue des effets de la température sur la surface des couches Ag-Bi-I partie 1	149
Figure 3.53	Revue des effets de la température sur la surface des couches Ag-Bi-I partie 2.....	150
Figure 3.54	Dégradation de l'électrode d'argent sous haute tension (~ 10 V).....	153
Figure 3.55	Courbes I-V au noir pour la mobilité des trous des couches Ag ₂ BiI ₅ C recuites.....	154
Figure 3.56	Meilleurs courbes I-V au noir pour la mobilité électronique des couches Ag ₂ BiI ₅ C en fonction du recuit et des électrodes d'interfaces	160
Figure 3.57	Dégradation de l'argent après les mesures de mobilité électronique d'un échantillon Ag ₂ BiI ₅ C, conservé pendant 1 semaine sous azote.....	161
Figure 3.58	Meilleurs courbes I-V au noir pour la mobilité des électrons des couches Ag ₂ BiI ₅ S en fonction du recuit.....	164
Figure 3.59	Comparaison bandes d'énergies et niveau de fermi de BiI ₃ par rapport à d'autres pérovskites	167
Figure 3.60	Simulateur solaire Oriel	169
Figure 3.61	Courbes IV et table de valeurs des cellules Ag ₂ BiI ₅ S sous illumination	170
Figure 3.62	Dégradation des cellules Ag ₂ BiI ₅ S	172
Figure 3.63	Courbes IV et table de valeurs des cellules Ag ₂ BiI ₅ C sous illumination	173
Figure 3.64	Dégradation des cellules Ag ₂ BiI ₅ C	174

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Abréviations

AB	Complexe Ag-Bi-I
AFM	Atomic Force Microscopy
AM	Air Mass
BL	Blocking Layer / Buffer Layer
AG2BII5C	Couche mince en proportions voulues 2 :1 (AgI :BiI ₃) synthétisée par Co-évaporation
C31	Couche mince en proportions voulues 3:1 (AgI:BiI ₃) synthétisée par Co-évaporation
CB	Conduction Band edge
CF	Correction Factor
CVD	Chemical Vapor Deposition
EAG2BII5C	Couches AG2BII5C utilisées pour la mesure de mobilité électronique
EDX	Energy-dispersive X-rays Spectroscopy
EAG2BII5S	Couches AG2BII5S utilisées pour la mesure de mobilité électronique
ETL	Electron Transport Layer
FF	Fill Factor
HTL	Hole Transport Layer
HZB	Centre de recherche Helmholtz-Zentrum Berlin
ICDD	International Center for Diffraction Data
Mtoe	Millions tons oil equivalent
NREL	National Renewable Energy Laboratory

OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PESA	Photoélectronic Spectroscopy in Air
PP	PEDOT:PSS
Psp	Pérovskites sans plomb
RMS	Root Mean Square
RoHS	Restriction of Hazardous Substances directive
AG2BII5S	Couche mince en proportions voulues 2:1 (AgI:BiI ₃) synthétisée par évaporation Séquentielle
SCLC	Space Charge Limited Current
TAG2BII5C	Couches AG2BII5C utilisées pour la mesure de mobilité des trous
TF	Tooling Factor
Tw-année	Terra watt année
UPS	Ultraviolet Spectroscopy
VB	Valence Band edge
XRD	X-Rays Diffraction spectroscopy

Éléments chimiques

Ag	Argent
Ag-Bi-I	Alliage tertiaire argent-bismuth-iode
AgI	Iodure d'argent
Au	Or
BCP	Bathocuproine

BiI ₃	Iodure de bismuth
CaTiO ₃	Titanate de calcium
CO ₂	Dioxyde de carbone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
H ₂ O	Eau
ITO	Oxyde d'indium-d'étain
MAPbBr ₃	Methylammonium lead bromide
MAPbI ₃	Methylammonium lead iodide
MoO ₃	Trioxyde de molybdène
N ₂	Diazote
NaVO ₂	Dioxyde de vanadium sodium
nWO ₃	Nanoparticles de Trioxyde de tungstène
O ₂	Dioxygène
O ₃	Ozone
PbI ₂	Lead iodide
PC ₆₀ BM	(6,6)-Phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

E	Énergie des photons	J, eV, Tw-année, Mtoe
n	Nombre de photons	
h	Constante de Planck	J.s
ν	Fréquence du photon	Hz
c	Vitesse du photon	m/s
λ	Longueur d'onde du photon	m
P	Puissance lumineuse radiale	W
A	Surface	m^2
I_r	Irradiance	W/m^2
I_{rs}	Irradiance spectrale	$W/m^2/nm$
α	Coefficient d'absorption	$1/cm, 1/m$
x	Épaisseur	nm
E_g	Énergie de la bande interdite	eV
E_T	Énergie thermique ambiante	meV
I_s	Courant de saturation	A
n_i	Densité intrinsèque de porteurs	cm^{-3}
D_p, D_n	Coefficient de diffusion des trous p , des électrons n	m^2/s
L_p, L_n	Longueur de diffusion des trous p , des électrons n	m
N_d, N_a	Densité de dopants type n, type p	cm^{-3}
I_{SC}	Courant de courant de court-circuit	A
V_{oc}	Tension de circuit ouvert	V

η	Efficacité	
k	Constante de Boltzmann	J/K
I_{S_2}	Courant de recombinaisons dans la zone de déplétion	A
I_L	Photo-courant	A
q	Charge élémentaire	C
G	Taux de génération des porteurs	m ⁻³ /s
ϕ_{SC}, ϕ_M	Travail de sortie du semi-conducteur, du métal	eV
χ	Potentiel d'ionisation	eV
μ_n, μ_p	Mobilité des électrons, des trous	cm ² /V.s
A	Absorbance	
Y	Efficacité quantique photo-électrique	
ϵ_0	Permittivité du vide	F/m
ϵ_r	Permittivité relative	

INTRODUCTION

Les besoins énergétiques mondiaux ne cessent de croître, comme il est possible de l'observer sur la Figure 0.1, selon le site Enerdata (<https://yearbook.enerdata.net>). En 2018, d'après le site Worldometer (<https://www.worldometers.info>), l'Amérique du Nord est responsable d'environ 20 % de l'énergie consommée mondialement alors que sa population représente environ 5 % de la population mondiale. En comparaison de l'énergie consommée par le continent africain qui est d'environ 6 %, avec une population représentant 17 % de la population. En se basant sur ses chiffres, on constate que l'industrialisation des pays joue un des rôles prépondérants dans la consommation de l'énergie. Cependant, les pays tendent tous vers davantage d'industrialisation au fil du temps. Ainsi, un des grands enjeux actuels de nos sociétés est de subvenir à nos besoins grandissants tout en réduisant l'impact négatif de nos activités sur la capacité des générations futures à subvenir à leurs besoins.

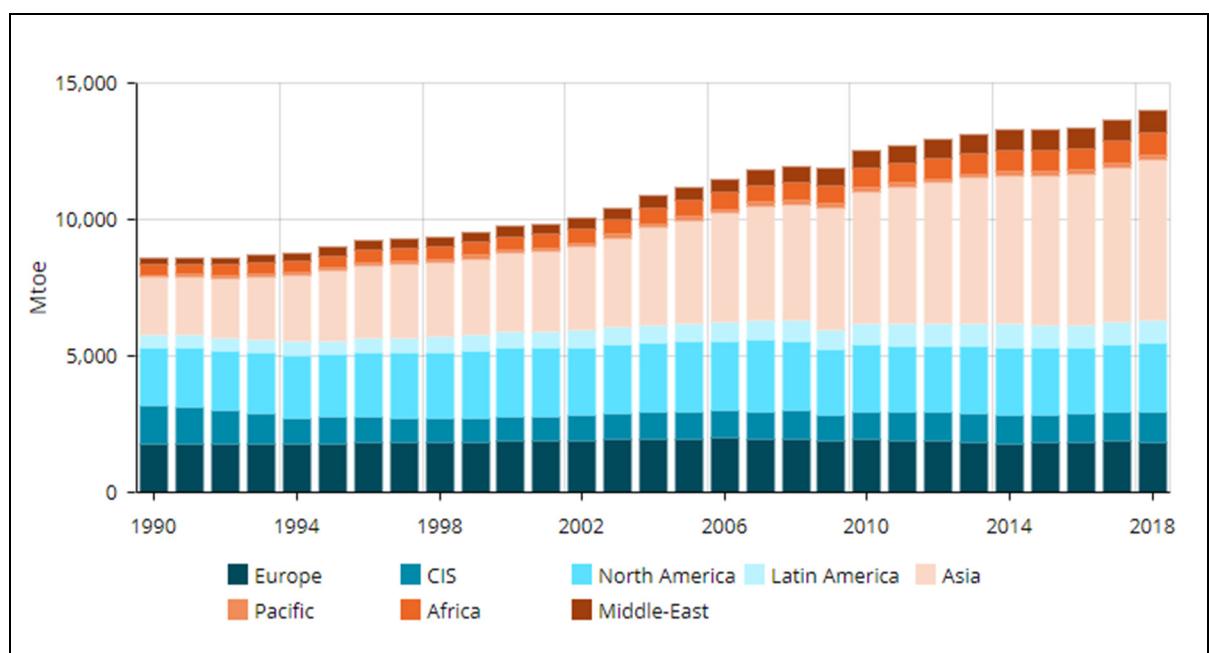


Figure 0.1 Évolution temporelle de l'énergie consommée dans le monde
(en Mtoe – millions de tonnes équivalentes de pétrole brut)
Tirée du site Enerdata (<https://yearbook.enerdata.net>)
(consulté au mois de février 2021)

Actuellement, on subvient à nos besoins d'énergie principalement via les ressources fossiles, voir Figure 0.2 tirée du site Enerdata (<https://yearbook.enerdata.net>), alors que ses ressources ont des réserves finies et que leurs effets sur l'environnement sont néfastes et alarmants (production de gaz à effet de serre et réchauffement rapide du climat).

À cet effet, la Figure 0.3 compare la consommation énergétique mondiale en 2009 aux réserves estimées des ressources fossiles (Abdussamad Abbas, 2017). À partir des figures 0.1 et 0.3, nous pouvons estimer le temps restant des réserves fossiles. Pour cela, nous considérons l'énergie consommée en 2009, soit 16 TW-année, et estimons à la hausse, à partir de la figure 0.1, la consommation mondiale de 2020, soit 15 000 Mtoe (millions de tonnes équivalentes de pétrole brut) ou 20 TW-année. Ensuite, en soustrayant l'énergie de 2009 à celle de 2020 et en divisant par le nombre d'années, nous obtenons un taux énergétique annuelle de 0,4 TW-année/année. En supposant la stabilisation de ce taux et en soustrayant pour chaque réserve fossile l'énergie de chaque année subséquente à 2020, on déduit que les réserves de charbon, d'uranium, de pétrole et de gaz naturel s'épuiseront d'ici 34, 23, 22 et 21 ans respectivement. Ces estimations ne tiennent pas compte des réserves découvertes après 2009 ni de la coordination des ressources entre-elles, mais elles permettent de prendre conscience de l'importance d'utiliser des ressources durables le plus tôt possible. Cela dit, même si l'on découvrait de nouvelles réserves fossiles chaque année, l'utilisation de ces réserves ne ferait qu'accroître les impacts négatifs sur l'environnement, d'où l'importance de se tourner vers des ressources d'énergies vertes.

La Figure 0.3 présente aussi la consommation énergétique mondiale en 2009 en comparaison du potentiel énergétique de plusieurs ressources durables et vertes. On remarque que les ressources renouvelables présentées n'ont pas annuellement le même potentiel énergétique. En effet, en utilisant le même raisonnement que précédemment, on se rend compte que l'éolien, si utilisé comme source unique d'énergie, permettrait de satisfaire aux besoins de la planète pour un siècle, alors que toutes les autres sources renouvelables et vertes combinées (excluant le solaire) ne supporteront pas la cadence actuelle au-delà de 15 ans d'exploitation. On se rend compte aussi que seul le solaire permet une autonomie d'énergie pour plusieurs dizaines de

millénaires. Le soleil, à lui seul, représente donc la source d'énergie la plus adaptée à nos besoins présents et futurs, d'où l'intérêt de promouvoir l'émergence de technologies transformant l'énergie solaire en énergie utilisable.

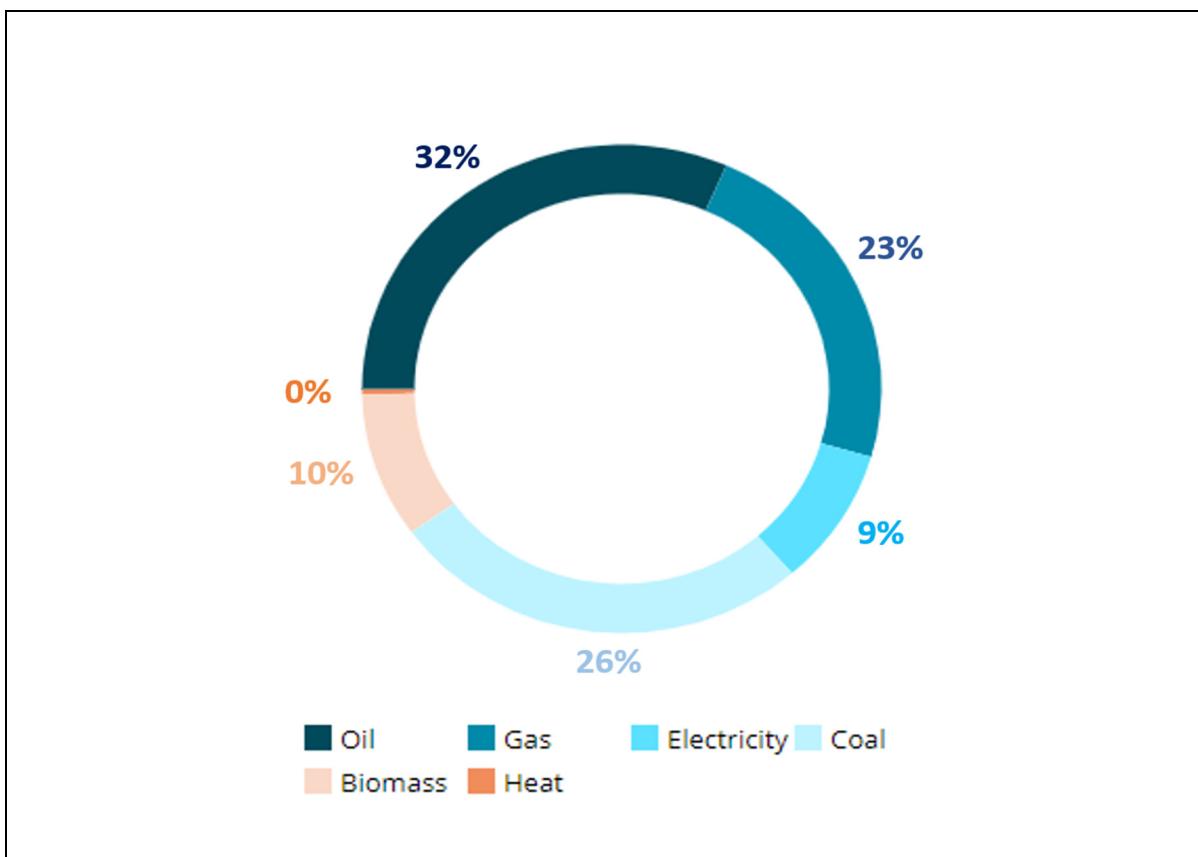


Figure 0.2 Distribution des sources énergétiques utilisées en 2018
Tirée du site Enerdata (<https://yearbook.enerdata.net>)
(consulté au mois de février 2021)

Actuellement, deux techniques sont utilisées pour collecter et transformer l'énergie du soleil : le solaire thermique et le solaire photovoltaïque. Dans ce mémoire, il sera question exclusivement du solaire photovoltaïque, car il permet de convertir directement l'énergie solaire en une énergie utilisable soit, dans ce cas, l'électricité. La conversion est faite à l'aide d'un ensemble de matériaux qui forment ce qu'on appelle une cellule solaire.

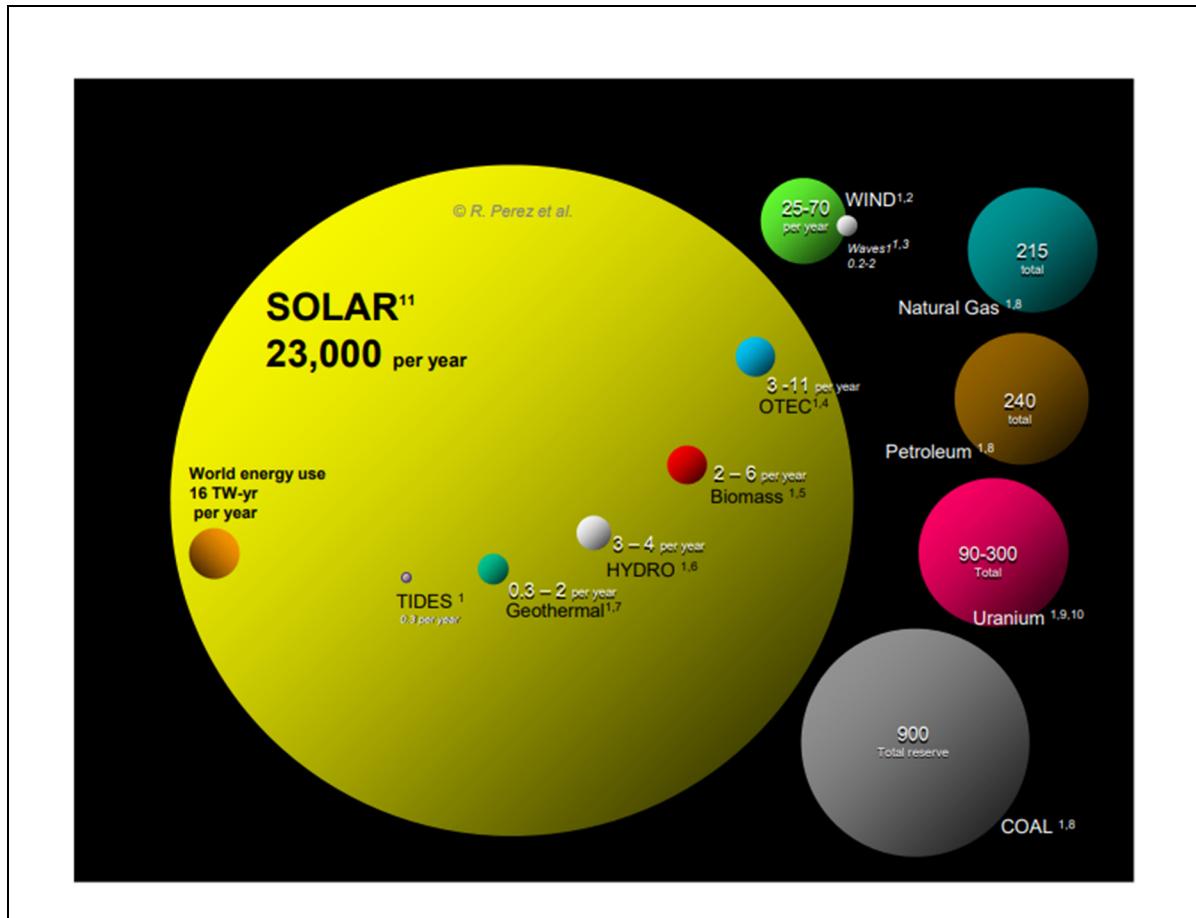


Figure 0.3 Comparaison de la consommation énergétique mondiale en 2009 avec les réserves des sources d'énergie non-renouvelables et avec le potentiel énergétique en Tw-année par année de certaines sources d'énergie renouvelables

Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 4)

Présentement, l'industrie des cellules solaires est dominée par les cellules au silicium, occupant environ 90% du marché (Abdussamad Abbas, 2017). Ces cellules ont vu le jour grâce à la maturité de l'industrie de l'électronique au silicium et à la diminution des couts de transformation dudit matériau. Toutefois, l'efficacité des cellules silicium les plus performantes a accru d'environ 1% en 25 ans de recherches et elle se rapproche chaque année de l'efficacité théorique limite de ces cellules, soit environ 30%, voir Figure 0.4 tirée du site NREL (<https://www.nrel.gov>). L'industrie du solaire est donc constamment à la recherche de solutions peu couteuses qui permettent de rapidement surpasser l'efficacité limite des cellules au silicium.

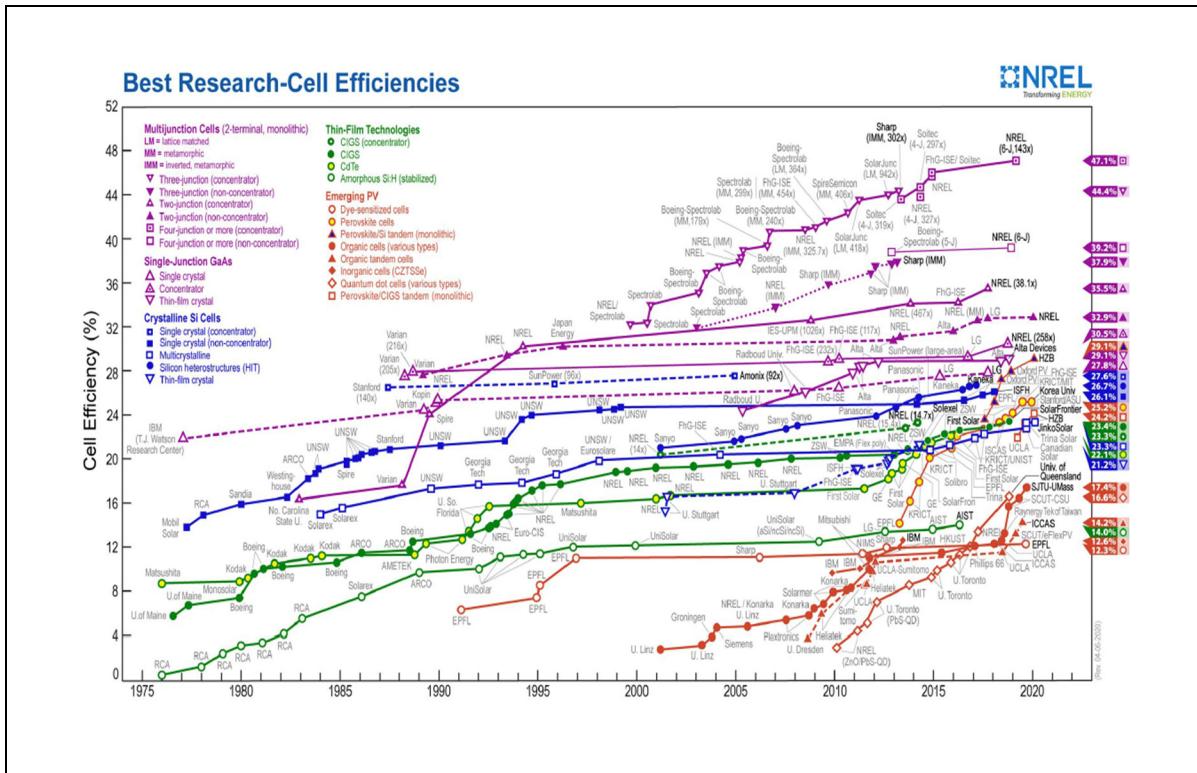


Figure 0.4 Évolution temporelle de l'efficacité de différentes cellules solaires
 Tirée du site NREL (<https://www.nrel.gov>)
 (consulté au mois de février 2021)

Une des solutions les plus prometteuses est la cellule tandem pérovskite/silicium. Une cellule tandem est une cellule solaire composée de deux cellules (ou sous-cellules) superposées soient physiquement (configuration monolithique) ou mécaniquement (configuration 4-terminaux), de sorte que la cellule du haut absorbe la partie de l'énergie lumineuse qui est inefficacement utilisée par celle du bas. En 2019, l'institut de recherche Helmholtz-Zentrum de Berlin (HZB) a réussi à confectionner une cellule tandem pérovskite/silicium avec 29,1% d'efficacité, soit 3% de plus que l'efficacité de la meilleure cellule au silicium, voir Figure 0.4. Il faut dire que les recherches dans le domaine sont relativement récentes (environ 5 ans d'existence), donc le meilleur est à venir. Notons aussi que les cellules aux pérovskites possèdent plusieurs avantages, dont une grande absorption pour peu de matériaux utilisés et une grande diversité des techniques de fabrication. Ces deux avantages devraient faciliter grandement l'industrialisation à grande échelle de ces cellules tandem et en réduire le temps de retour sur investissement.

Cependant, malgré les nombreux avantages que comportent les cellules tandem pérovskite/silicium, leur commercialisation est freinée par deux problématiques majeures :

1. La concentration élevée de plomb dans les cellules pérovskites les plus efficentes, alors que la toxicité sévère du plomb et sa haute solubilité font l'unanimité (Ivan Turkevych et al., 2019), (Sansom et al., 2017), (Shao, Le Mercier, Madec, & Pauporté, 2018), (Xiao, Meng, Mitzi, & Yan, 2016), (Khazaee et al., 2019), (Kim et al., 2016), (Koedtrouad et al., 2019), (Zhu, Pan, Johansson, & Johansson, 2017).
2. L'instabilité de l'efficacité des cellules pérovskites lorsqu'exposées à l'air, l'eau, l'oxygène, la lumière et aux hautes températures (Sansom et al., 2017), (Shao et al., 2018), (Xiao et al., 2016), (Khazaee et al., 2019), (Koedtrouad et al., 2019).

Dans ce mémoire, nous nous attaquerons donc à ces deux problématiques. Pour pallier les problèmes du plomb, nous fabriquerons des couches pérovskites sans plomb (PSP). Quant aux problèmes d'instabilité, il sera abordé en utilisant les PSP les plus stables à ce jour et les techniques de fabrication contrôlant le mieux la qualité des pérovskites, soient les méthodes d'évaporation thermique (Abdussamad Abbas, 2017). Cela dit, la configuration tandem choisi dans ce mémoire est celle à 4-terminaux. En effet, bien que les cellules tandem les plus efficaces soient de type monolithique, celles en configuration 4-terminaux sont plus faciles à manufacturer (Bailie et al., 2015). De plus, cette configuration permet d'optimiser séparément les deux sous-cellules, ce qui est un grand avantage vu les optimisations nécessaires des cellules pérovskites actuelles (Bailie et al., 2015).

Les objectifs principaux de ce travail sont donc de :

1. Fabriquer par évaporation thermique des couches minces de PSP et les caractériser.
2. Concevoir des cellules PSP à partir des couches synthétisées.
3. Faire la preuve de concept d'une cellule tandem 4-terminaux PSP/silicium.

Ce mémoire est décomposé en trois chapitres. Le premier chapitre aborde la revue complète de la littérature. On y trouve l'explication de tous les principes physiques utiles à la compréhension des cellules solaires, un état de l'art de la littérature concernant les cellules

pérovskites et les cellules tandem le deuxième chapitre aborde en détails la méthodologie expérimentale utilisée pour fabriquer la cellule solaire tandem silicium-pérovskite ainsi que et les techniques de caractérisation pertinentes utilisées en littérature. Le troisième chapitre discute, explique et justifie en profondeur les résultats obtenus. Le mémoire termine par une conclusion et une section recommandations pour les potentiels futurs travaux. Notons que par soucis de breveté, tout au long de ce rapport, le terme cellule désignera la cellule solaire.

CHAPITRE 1

REVUE LITTÉRATURE

1.1 Conceptualisation des cellules

1.1.1 Généralités sur la lumière

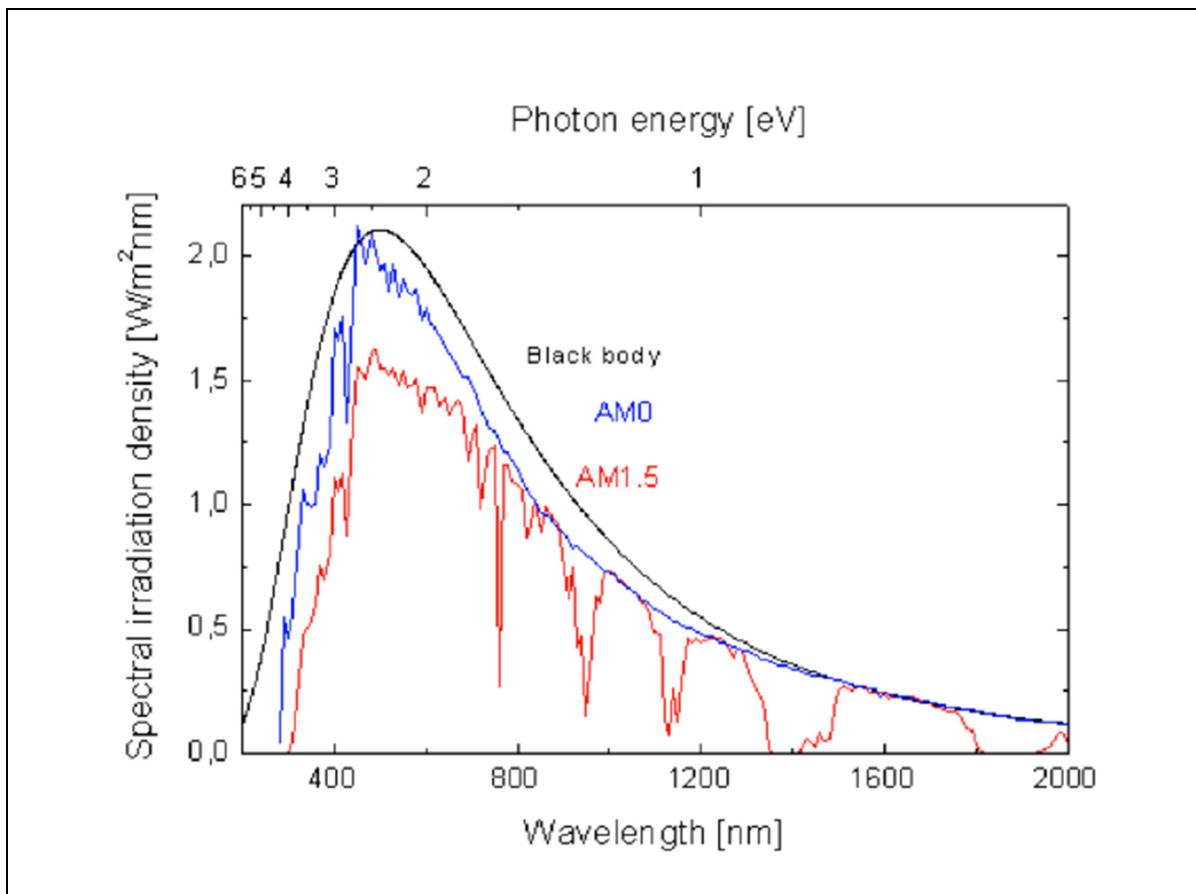
Selon le modèle actuel de la physique, la lumière est à la fois une onde et une particule (photon) qui transportent de l'énergie sous forme électromagnétique. L'énergie E de la lumière est définie par l'équation de Planck,

$$E = nhv = n \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.1)$$

où le nombre de photons est n , la constante de Planck h ($6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), v (en Hz) est la fréquence de l'onde électromagnétique, c (299792458 m/s) est la vitesse du photon et λ (en m) est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. À partir de là, l'on définit souvent la puissance lumineuse radiale P (en W) comme étant la dérivée temporelle de l'énergie lumineuse perpendiculaire à une surface A , telle que $P = \partial E / \partial t$. Si l'on souhaite déterminer la puissance par unité de surface, on pose que l'irradiance (I_r) (W/m^2) est la dérivée spatiale de P , telle que $I_r = \partial P / \partial A$. Dans certains cas, il est également utile de définir l'irradiance spectrale I_{rs} ($\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$), comme étant la dérivée de l'irradiance par rapport à λ , telle que $I_{rs} = \partial I_r / \partial \lambda$.

En effet, il est très commun d'exprimer l'illumination du soleil avec l'irradiance spectrale, voir la Figure 1.1. La courbe noire de la figure correspond à l'irradiance spectrale idéale pour un corps chauffé à 6000 K, tandis que la courbe bleue correspond à l'irradiance spectrale du soleil avant que la lumière ne pénètre dans l'atmosphère. Notons que l'insigne AM signifie masse d'air. Ainsi, lorsque la lumière du soleil n'est pas en contact avec l'atmosphère on utilise AM0. Afin de comparer adéquatement les cellules des différents groupes de recherche ou compagnies, il est usuel de mesurer les efficacités à AM1,5 (courbe rouge). Il s'agit de

l'irradiance spectrale reçue par la terre lorsque le soleil fait un angle de 48,2 par rapport au zénith, de sorte que 1000 W/m^2 .



Cela étant dit, remarquons que la courbe AM1,5 est plus basse que celle à AM0 et comporte des trous. Ces différences sont dues aux interactions entre la lumière et l'atmosphère, où il se produit plusieurs phénomènes dont la diffusion de Rayleigh avec les molécules de l'atmosphère, la diffusion avec les aérosols de l'air et l'absorption de la lumière par l' O_2 , l' H_2O , le N_2 , l' O_3 et le CO_2 (Kandimala, 2012).

La diffusion est le phénomène par lequel une onde ou un faisceau de particules est dévié dans diverses directions par l'interaction avec un objet sans pour autant changer l'énergie de l'onde

ou du faisceau incident. On dit d'une diffusion qu'elle est Rayleigh lorsque l'objet rencontré (ici les molécules de l'atmosphère) est plus petit que la longueur d'onde λ , contrairement à la diffusion qui implique l'interaction de la lumière avec des objets plus grands que λ . Exemple : la diffusion avec les aérosols. Ces deux phénomènes seront responsables de l'abaissement de l'irradiance spectrale, tandis que les trous qu'on observe à la Figure 1.1 sont causés par l'absorption de l'énergie par les molécules citées plus haut. C'est ce phénomène d'absorption d'énergie lumineuse qui servira pour les cellules solaires. Nous y rentrons donc en profondeur.

Le schéma suivant illustre les phénomènes possibles lorsque la lumière rencontre une surface. On y distingue 3 principaux phénomènes : la diffusion (D), l'absorption (A) et la transmission (T). Le phénomène d'absorption se produit lorsqu'une partie de l'énergie incidente I est absorbée par le milieu 2, de sorte que la somme de l'énergie diffusée et de l'énergie transmise soit moindre que l'énergie incidente.

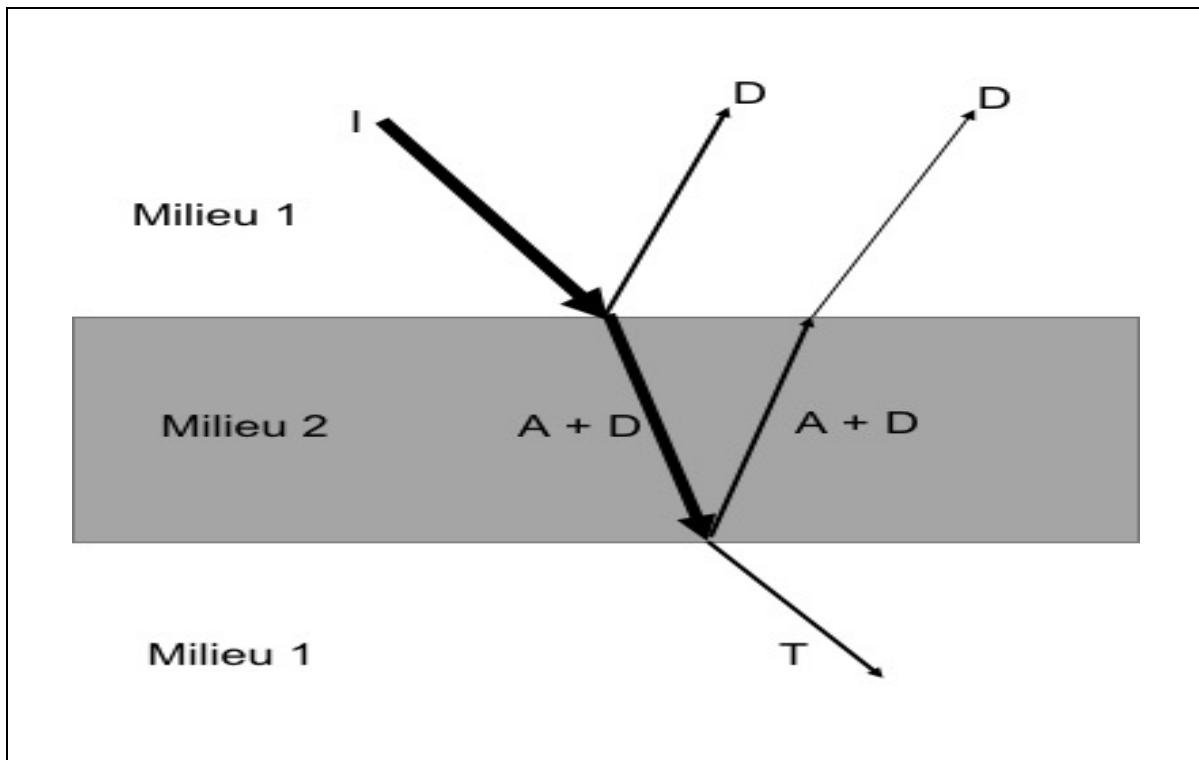


Figure 1.2 Illustration des interactions de la lumière avec un milieu

Notons que plus épais sera le milieu 2 et plus grande sera l'absorption. On écrit donc que la quantité de photons transmis pour une longueur d'onde donnée est :

$$T_0 = I_0 * \exp(-\alpha x), \quad (1.2)$$

où I_0 est l'intensité des photons incidents pour la même longueur d'onde, x (cm) est l'épaisseur du milieu 2 et α (1/cm) est le coefficient d'absorption. Le coefficient d'absorption est un paramètre propre au milieu 2, de sorte que plus élevé est α , plus de photons y seront absorbés. Il est usuel de définir les paramètres suivants pour décrire davantage le milieu 2, soient la transmittance T et l'absorbance A , où $T = \frac{T_0}{I_0}$ et $A = -\log_{10} T$. Ainsi, la transmittance correspond à la proportion de photons transmis par rapport aux photons incidents I pour une longueur d'onde fixe. Dans la prochaine section, nous verrons dans quelles conditions un matériau absorbera des photons de lumière et le lien avec les cellules solaires.

1.1.2 Théorie des bandes et absorption des photons

Selon le modèle atomique actuel, un atome possède un nombre fixe d'électrons gravitant autour et répartis sur des niveaux d'énergies discrets, dont le dernier niveau énergétique stable est appelé niveau de valence. Ces électrons, situés aux périphéries, interagissent directement avec l'environnement de l'atome. Ainsi, si on les excite énergétiquement, ils passeront à un niveau d'énergie discret supérieur appelé niveau de conduction. Le niveau de conduction permet aux électrons excités de facilement quitter le voisinage de l'atome. En rapprochant suffisamment deux atomes identiques, on crée des interactions entre les électrons de valence de sorte à produire deux niveaux de valence différents et deux niveaux de conduction. En rapprochant donc N atomes identiques, on crée N niveaux de valence et N niveaux de conduction. Si N est très grand, ce qui est le cas pour les solides, les N niveaux de valence/conduction seront tellement rapprochés qu'ils formeront une bande de niveaux de valence (bande de valence) et une bande de niveaux de conduction (bande de conduction). Le rapprochement physique de N atomes identiques introduit, donc, une bande de valence et une bande de conduction.

Cela étant dit, un matériau dont la bande de valence se superpose à celle de conduction est appelé conducteur électrique, car les électrons de conduction peuvent circuler librement dans le matériau. Ces électrons sont responsables du courant électrique au sein du matériau. Par contre, si les deux bandes se séparent, il apparaît une région dite bande d'énergie interdite (bande interdite E_g), car il n'y existe énergétiquement aucun électron de la matrice, voir Figure 1.3. Dans ce cas, pour avoir des électrons mobiles, il faut qu'une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite soit absorbée par les électrons de valence. Les matériaux de ce type sont dits semi-conducteurs ou isolants. En effet, si la largeur de la bande interdite est tellement grande qu'à température ambiante la densité d'électrons mobiles est très négligeable, voire nulle, le matériau est un isolant électrique. Dans le cas contraire, il est un semi-conducteur. Les semi-conducteurs sont utilisés dans le domaine de l'énergie solaire, car les photons du spectre solaire sont facilement absorbés par les électrons de valence, ce qui augmente significativement la densité d'électrons mobiles.

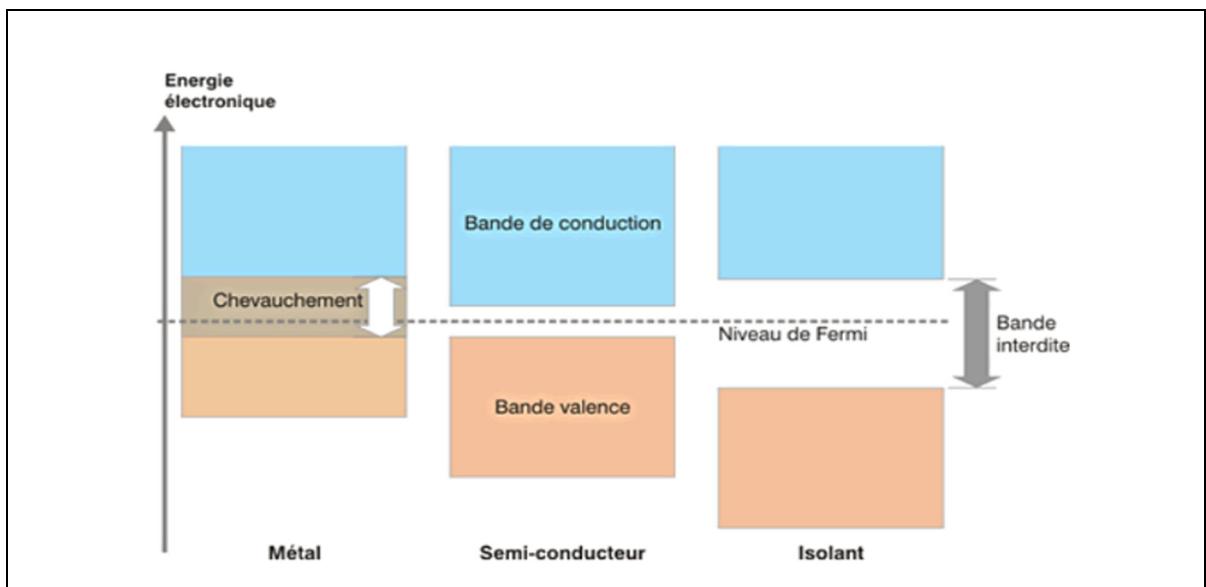


Figure 1.3 Discrimination électrique des matériaux en fonction des bandes d'énergies
Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
(consulté au mois de février 2021)

Lorsqu'un photon a une énergie $h\nu \geq E_g$, un électron de valence l'absorbe et passe au niveau de conduction, en laissant derrière lui un trou, voir Figure 1.4 tirée du site Energieplus

(<https://energieplus-lesite.be>). Ce trou énergétique est de charge positive, car l'électron peut y retourner en réémettant le photon absorbé. Ainsi, si l'on souhaite générer un courant électrique, il est important que la paire électron-trou soit séparée et que l'électron soit collecté avant qu'il ne se déplace. Le modèle de la jonction p ne permet d'étudier les paramètres qui interviennent lors de la séparation et la collecte des charges d'une cellule solaire.

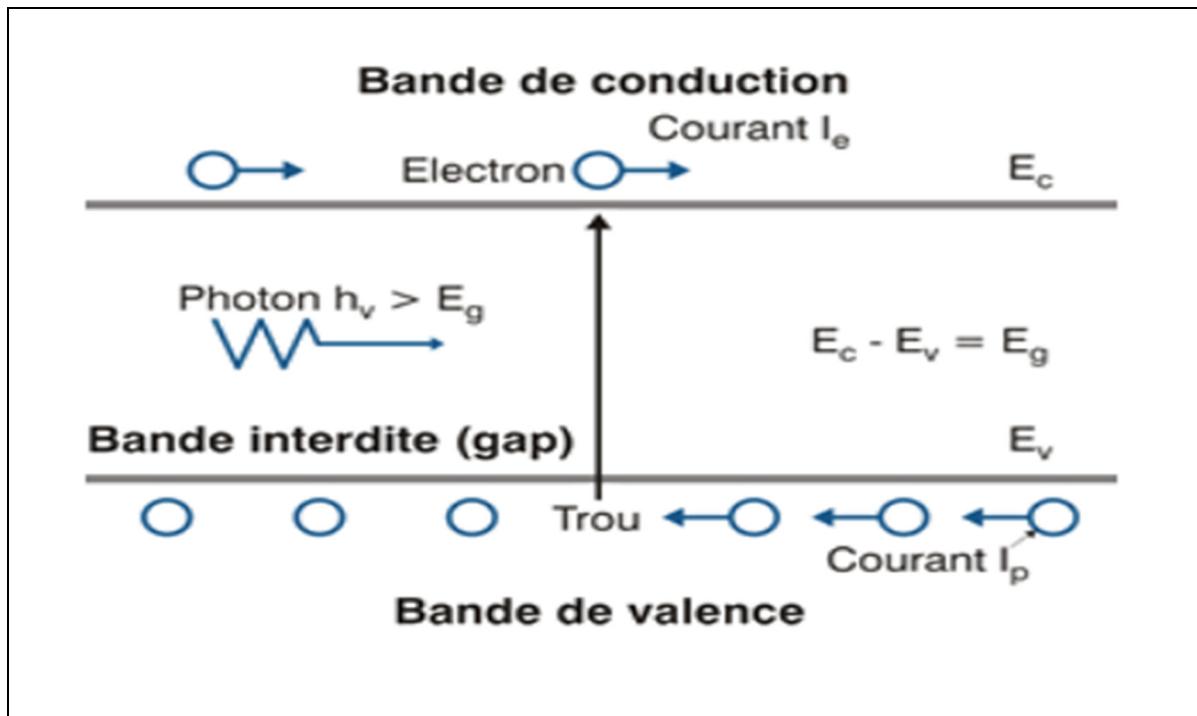


Figure 1.4 Processus d'absorption et de création de charges

Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)

(consulté au mois de février 2021)

1.1.3 Jonction p-n

Prenons l'exemple d'une matrice semi-conductrice de silicium. Si on y implante des atomes de phosphore, la densité d'électrons ne participant pas aux liaisons atomiques augmentera, voir Figure 1.5. On dira de la matrice qu'elle est dopée négativement, soit de type n.

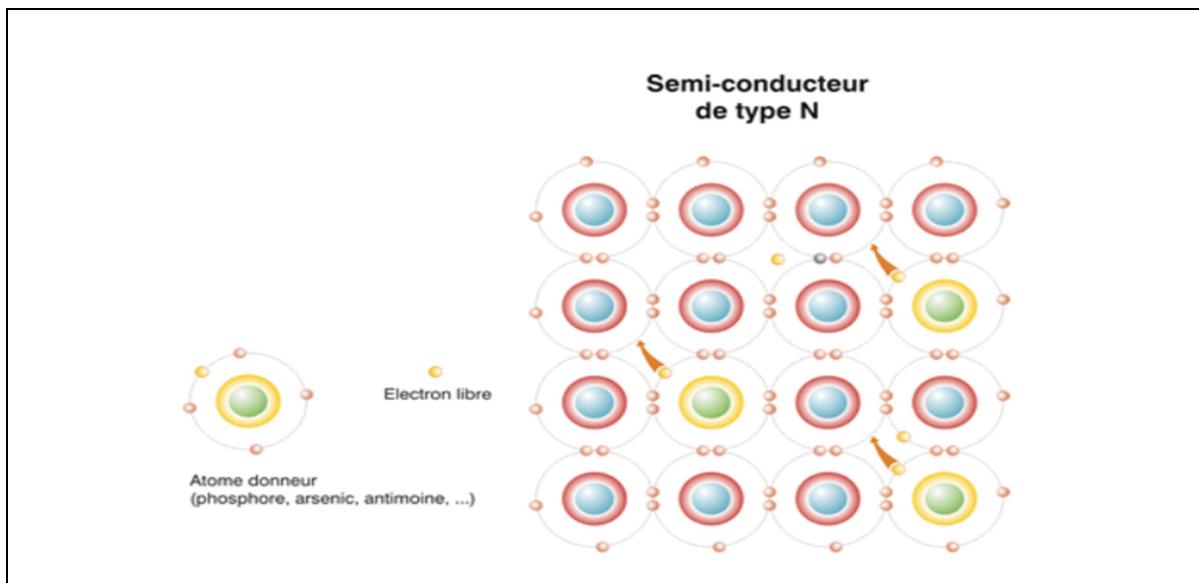


Figure 1.5 Illustration dopage de type N
Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
(consulté au mois de février 2021)

À l'inverse, en dopant cette matrice par des atomes de bore, il s'en suivra une augmentation de la densité des trous. La matrice sera donc de type p, voir Figure 1.6, tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>).

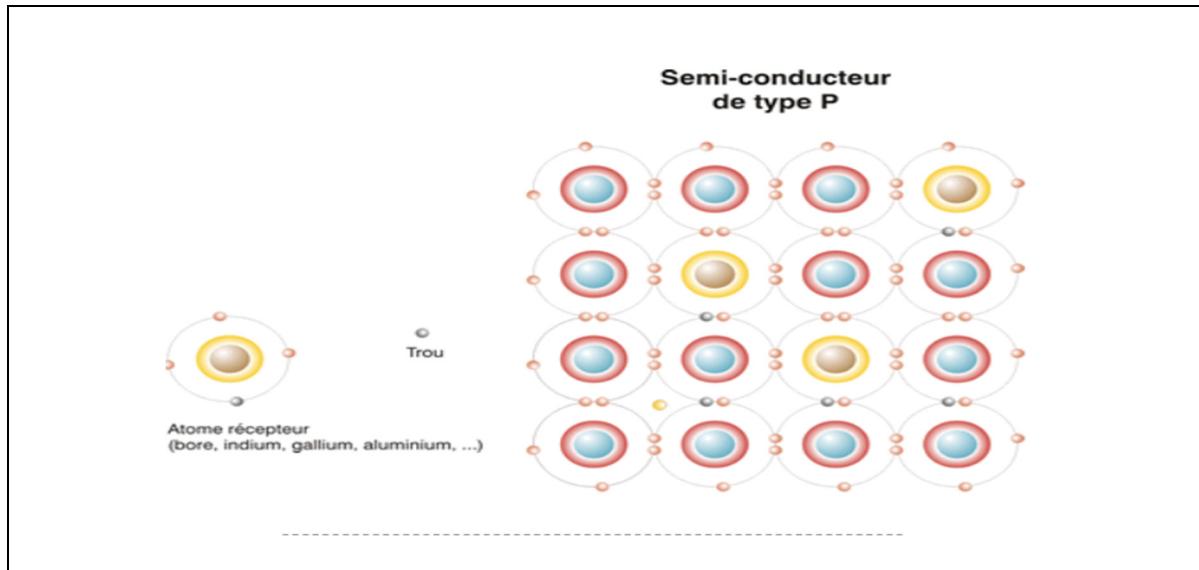


Figure 1.6 Illustration dopage de type P
Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
(consulté au mois de février 2021)

Ainsi, une jonction p-n est le rapprochement physique de deux régions semi-conductrices dont le type des charges majoritaires d'une région est l'inverse pour l'autre région. Ainsi, une région sera fortement dopée en trous (région p) et l'autre région en électrons (région n), voir Figure 1.7 tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>).

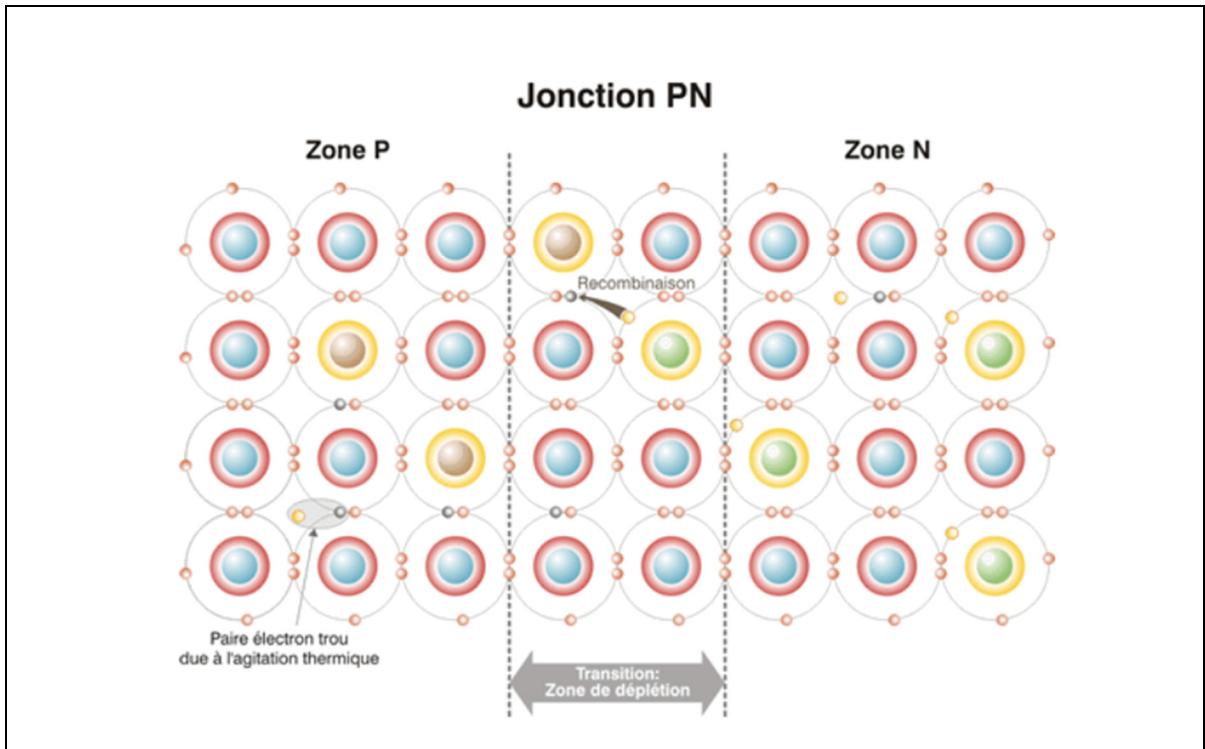


Figure 1.7 Illustration d'une jonction PN
Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
(consulté au mois de février 2021)

Dans l'espace des bandes d'énergie, le dopage des matrices se traduit par l'apparition des niveaux de valence ED et EA, tel que ED est le niveau de valence du phosphore et EA est le niveau de valence du bore, voir Figure 1.8. Si les atomes dopants sont choisis de sorte que l'énergie thermique ambiante $E_T \geq |E_C - E_A|$ et $E_T \geq |E_C - E_D|$, alors les électrons et les trous majoritaires seront excités respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence. En joignant physiquement les deux matrices dopées, le gradient de concentration causera la diffusion des trous vers n et les électrons vers p. Ce courant de diffusion créera un débordement des charges nettes à l'interface des deux matrices, de sorte à y engendrer progressivement un courant de dérive, opposé au courant de diffusion. À l'équilibre, le courant de diffusion sera égal au courant de dérive, de sorte qu'apparaîtra un potentiel net V_{bi}. Dans le référentiel des bandes d'énergies, V_{bi} se traduit par une courbure des bandes, voir Figure 1.8 tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>).

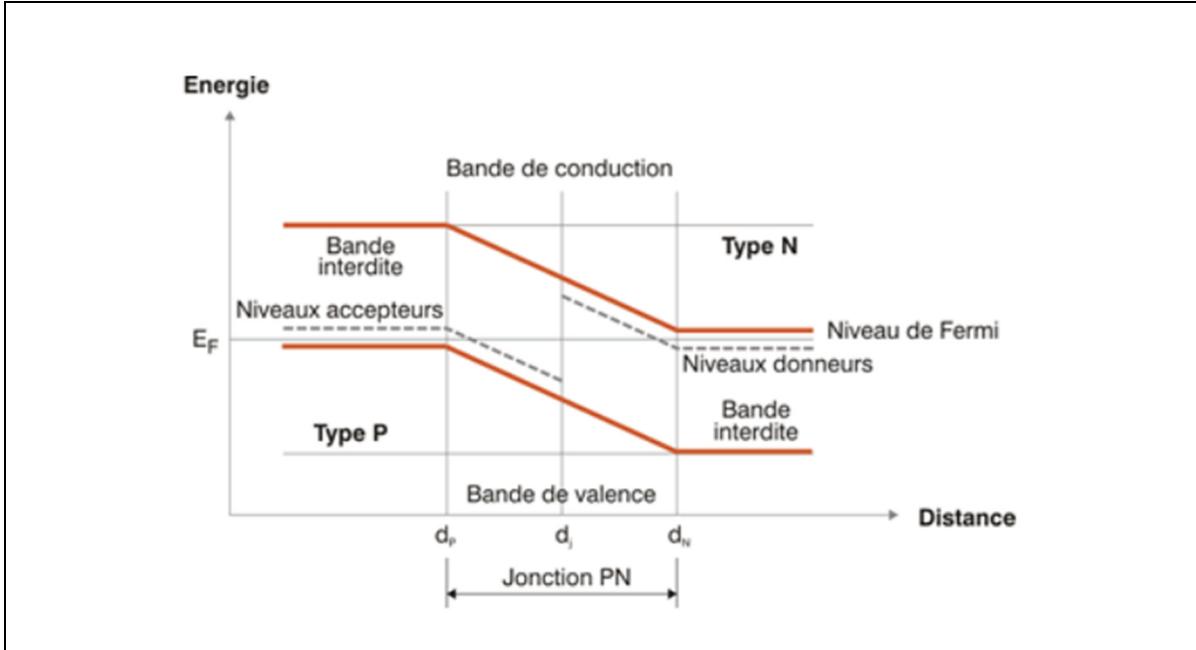


Figure 1.8 Bandes d'énergies d'une jonction PN
 Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
 (consulté au mois de février 2021)

Notons que le courant total circulant dans une telle jonction en fonction du voltage externe appliquée, voir Figure 1.9 tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>), est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_S \left(\exp\left(q \frac{V}{kT}\right) - 1 \right), \quad (1.3)$$

telle que le courant de saturation $I_S = q * n_i^2 \left(\frac{D_p}{L_p N_d} + \frac{D_n}{L_n N_a} \right)$, q est la charge élémentaire, k est la constante de Boltzmann et T est la température, n_i est la densité volumique intrinsèque des charges mobiles, D_i est la coefficient de diffusion de i (p pour trou et n pour électron), L_p est la longueur de diffusion des trous dans la zone n et vice-versa pour L_n , N_d est la densité volumique d'atomes donneurs d'électrons et N_a est la densité volumique d'accepteurs d'électrons. On définit la longueur diffusion comme la longueur du déplacement causé par un gradient de concentration des charges avant que celles-ci se recombinent.

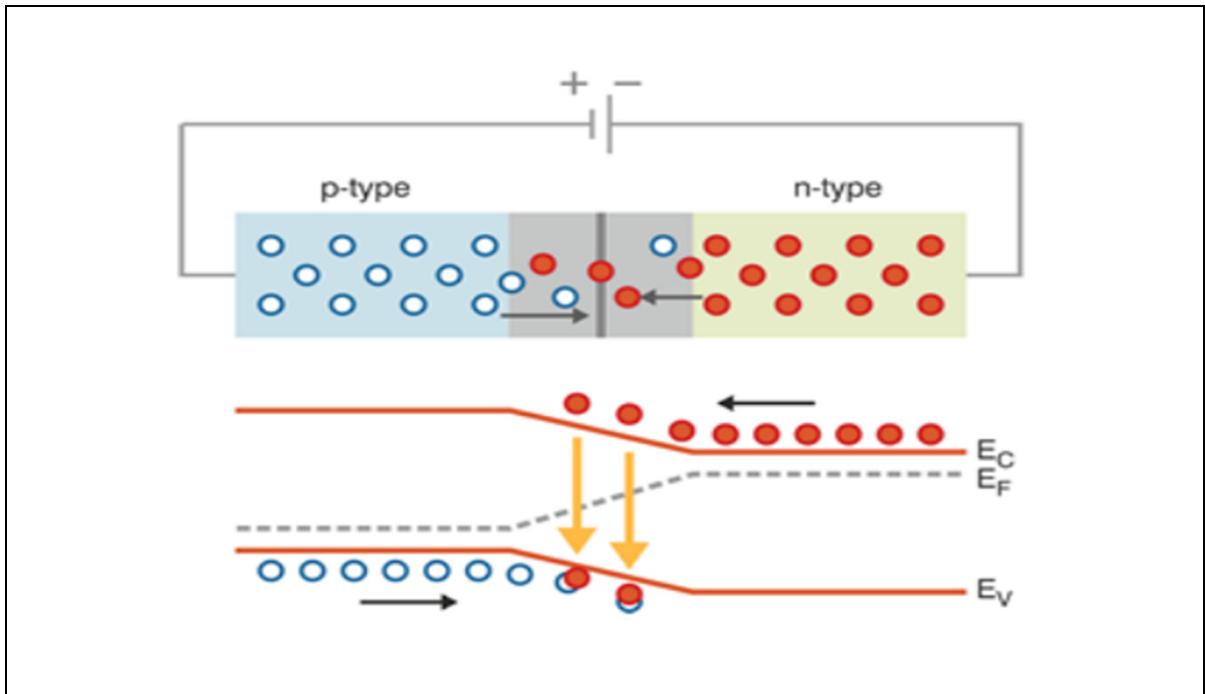


Figure 1.9 Potentiel externe et courant dans la jonction PN
 Tirée du site Energieplus (<https://energieplus-lesite.be>)
 (consulté au mois de février 2021)

Cela étant dit, si on illumine la jonction p-n d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite, les charges minoritaires des zones p et n proches de la barrière de potentiel seront transférées de l'autre côté de la barrière, de sorte qu'un courant de dérive apparaîtra, tel que :

$$I = I_s \left(\exp\left(q \frac{V}{kT}\right) - 1 \right) - I_L, \quad (1.4)$$

où est le courant de dérive provenant des charges minoritaires générées par l'énergie lumineuse. Selon l'équation (1.4), lorsque le voltage appliqué est nul, un courant net est produit par la jonction p-n. Au fur et à mesure que la tension appliquée augmente, la barrière de potentiel diminue et le courant de diffusion augmente, ce qui réduit le courant total, jusqu'au point où lorsque $V = V_{bi}$ et que le courant I soit nul. Cela étant dit, on définit le courant de court-circuit I_{sc} et la tension de circuit ouvert V_{oc} , tels que $I_{sc} = I(V = 0)$ et $I(V = V_{oc}) = 0$. Notons que lorsque le voltage appliqué est négatif, il y a élargissement de la barrière de potentiel de sorte que le courant de diffusion devient très négligeable et les courants de dérives

restent constants, car ils ne dépendent que de la concentration des porteurs minoritaires aux bornes de la jonction.

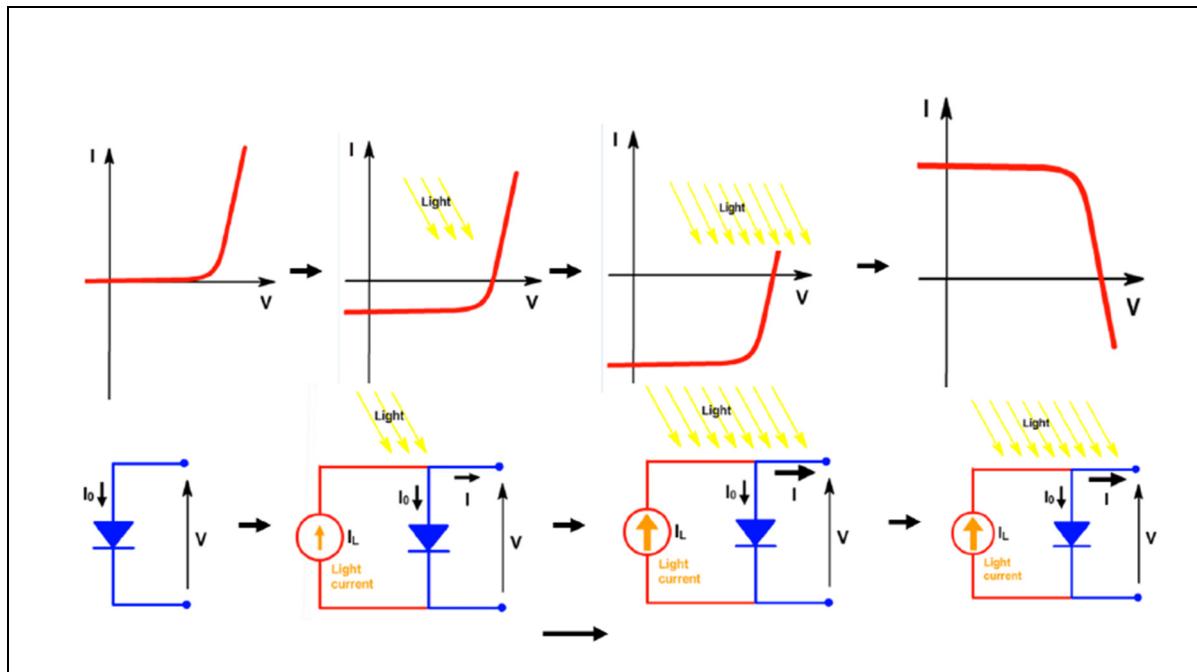


Figure 1.10 Courbe I-V d'une jonction PN idéale illuminée
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 43)

La Figure 1.10 représente adéquatement l'évolution du courant I en fonction de V pour une jonction p-n sous illumination. À partir de cette figure, on peut déterminer la puissance électrique produite par la jonction ($I * V$). On définit alors $I_m * V_m$ (m pour maximum) comme étant le point de puissance maximale (P_{max}), $I_{sc} * V_{oc}$ le point de puissance maximale idéale et FF le facteur de remplissage tel que $FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}}$, pour plus de détails voir plus bas. À partir de ces paramètres, on peut déterminer l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique (η) pour une jonction p-n. En effet, η est définie comme le ratio de la puissance électrique surfacique produite sur l'irradiance incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}/A}{I_r} = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{I_r}, \quad (1.5)$$

où J_{sc} est la densité surfacique de courant (A/m^2). La courbe I-V d'une jonction p-n est très souvent utilisé pour décrire le comportement d'une cellule solaire sous-illumination. De même, l'efficacité d'une cellule solaire se calcule à partir de l'équation (1.5). Cependant, le modèle présenté ne tient pas en compte des pertes en courant dues aux recombinaisons des charges minoritaires dans la zone de charge d'espace ni des pièges à charges qui réduisent le courant et de la résistance des matériaux, des contacts électriques et des interfaces. Pour ce faire, on utilisera le modèle présenté à la Figure 1.11.

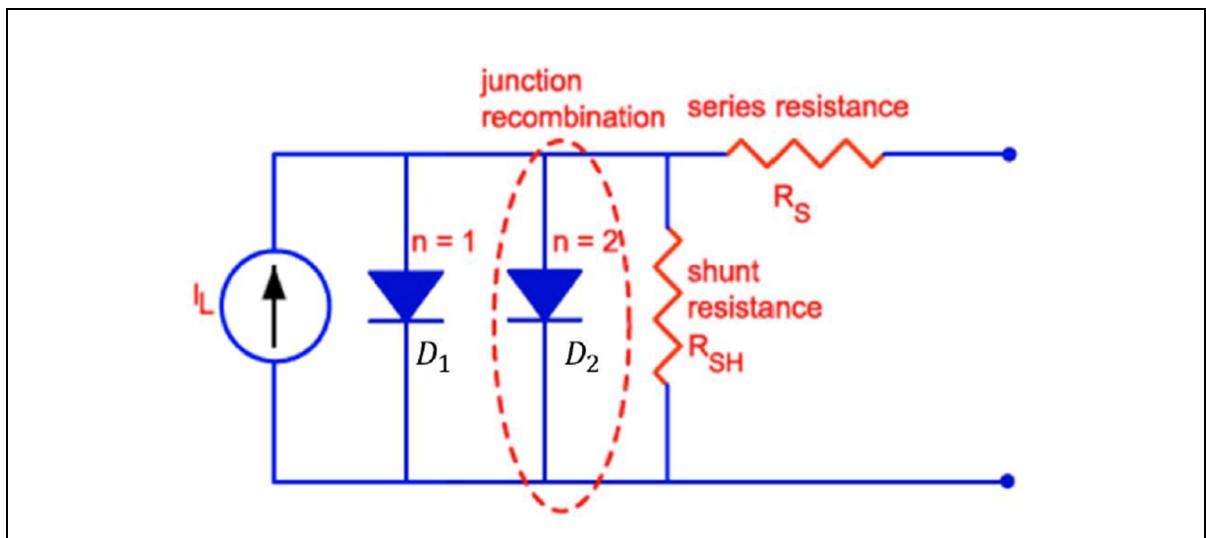


Figure 1.11 Modèle d'une jonction PN non idéale
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 41)

Le courant I_L représente le courant généré par l'énergie lumineuse. La diode D_2 représente les recombinaisons dans la zone de déplétion et D_1 représente les recombinaisons ailleurs dans la jonction et à la surface de l'absorbeur (Abdussamad Abbas, 2017). Quant aux pièges à charges, ils sont représentés par la résistance R_{sh} (résistance de shunt). La résistance des matériaux, des contacts électriques et des interfaces est représentée par R_s .

1.2 Paramètres clés de la jonction p-n et optimisation

Lors de la conception d'une cellule, on cherche à maximiser la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. Pour ce faire, il faut maximiser J_{sc} , V_{oc} et FF .

1.2.1 Courant de court-circuit

Selon le modèle à deux diodes, la densité de courant surfacique produit par une cellule est donnée par l'équation suivante (Abdussamad Abbas, 2017) :

$$\begin{aligned}
 J &= J_L - J_{S_1} \left(\exp \left(\frac{q(V + JR_s)}{kT} \right) - 1 \right) - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \\
 &\quad - J_{S_2} \left(\exp \left(\frac{q(V + JR_s)}{2kT} \right) - 1 \right) \\
 \Rightarrow J_{sc} &= J_L - J_{S_1} \left(\exp \left(\frac{q(J_{sc}R_s)}{kT} \right) - 1 \right) - \frac{J_{sc}R_s}{R_{sh}} \\
 &\quad - J_{S_2} \left(\exp \left(\frac{q(J_{sc}R_s)}{2kT} \right) - 1 \right) \\
 \Rightarrow J_{sc} &\rightarrow J_L \text{ lorsque } R_s, J_{S_1}, J_{S_2} \rightarrow 0 \text{ ou } R_{sh} \rightarrow \infty
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Selon ce modèle, en absence d'illumination, le courant typique aux bornes de la jonction est présenté dans la figure suivante, dans laquelle on peut voir la transition entre les différentes régions.

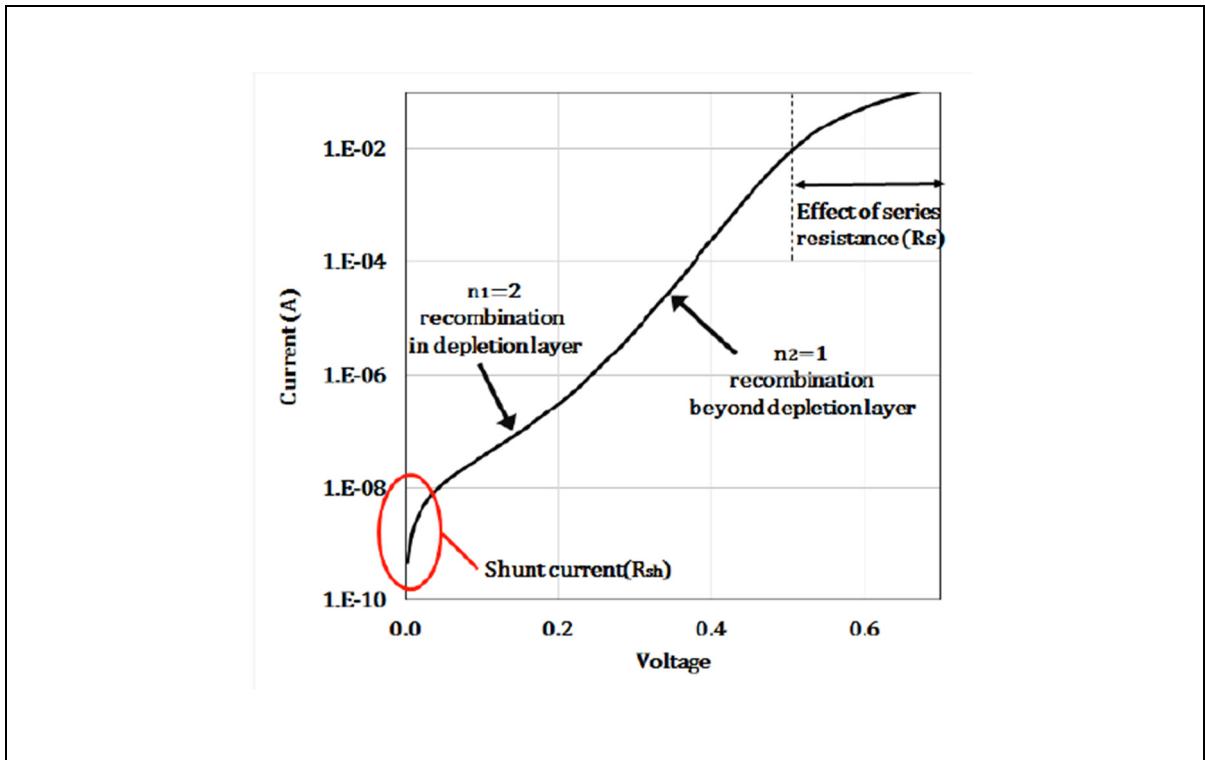


Figure 1.12 Courbe I-V au noir d'une jonction PN non idéale
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 42)

Pour des tensions faibles, R_{sh} limite le courant. Ensuite, en augmentant la tension on tombe dans la région dominée par les recombinaisons au sein de la zone de déplétion. Notons que cette zone croît moins vite que pour une diode idéale. Ainsi, plus on augmente la tension et plus la jonction se comporte en diode idéale, avec le courant limité par les recombinaisons tout au long de la jonction. Finalement, pour des tensions encore plus grandes, c'est R_s qui devient l'élément limitant. Le courant sous illumination est tout simplement la superposition du courant dans le noir et du photocourant comme décrit l'équation (1.6).

Suivant les conditions ci-dessus décrites à l'équation (1.6), J_{sc} est maximum lorsqu'il tend vers J_L . On tentera donc de maximiser J_L et R_{sh} et de réduire R_s et J_{Si} . Pour ce faire, considérons l'équation décrivant en approximation la dépendance de J_L (Abdussamad Abbas, 2017), soit $J_L = qG(L_n + L_p)$ où G (# charges/(s m³)) est le taux volumique de génération des charges. Ce taux dépend principalement de l'absorption du semi-conducteur, lequel dépend

principalement du type de bande interdite E_g , de l'intensité et de l'énergie lumineuse. En effet, si l'on fixe l'intensité et l'énergie de l'onde incidente ainsi que la valeur d' E_g , un semi-conducteur à bande interdite directe absorbera plus qu'un autre à bande interdite indirect. En effet, contrairement à une bande interdite directe, dans une bande indirecte, la transition des niveaux de valence à conduction nécessite la réalisation synchronisée de deux phénomènes, soient l'absorption d'un photon incident et l'absorption d'un phonon, voir Figure 1.13.

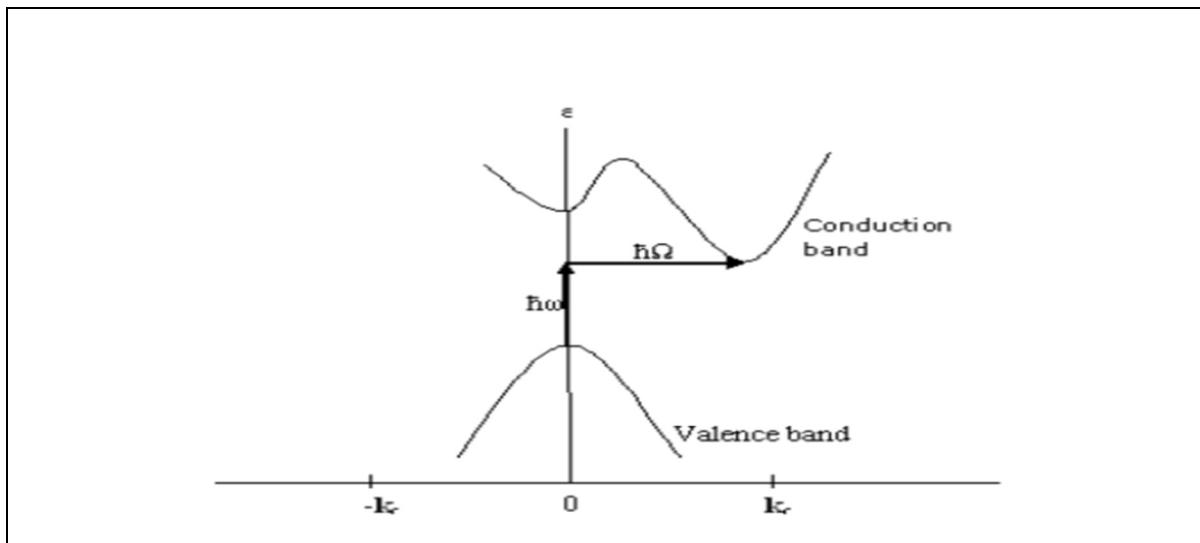


Figure 1.13 Bande interdite indirecte
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 23)

Toutefois, une diminution de E_g , induira une augmentation de G quel que soit le type de bande interdite. Cependant, le changement d' E_g n'est pas sans conséquence sur V_{oc} , comme nous le verrons dans la prochaine section. Quoi qu'il en soit, pour une bande interdite fixe et une énergie incidente fixe, une augmentation de l'intensité de lumineuse induira une augmentation de G . Également, pour une intensité lumineuse et une bande interdite fixes, une augmentation de l'énergie de l'onde induira une augmentation de G . Cependant, bien que J_L augmentera sans cesse, J_{SC} augmentera jusqu'à un certain seuil avant de diminuer, voir la figure suivante.

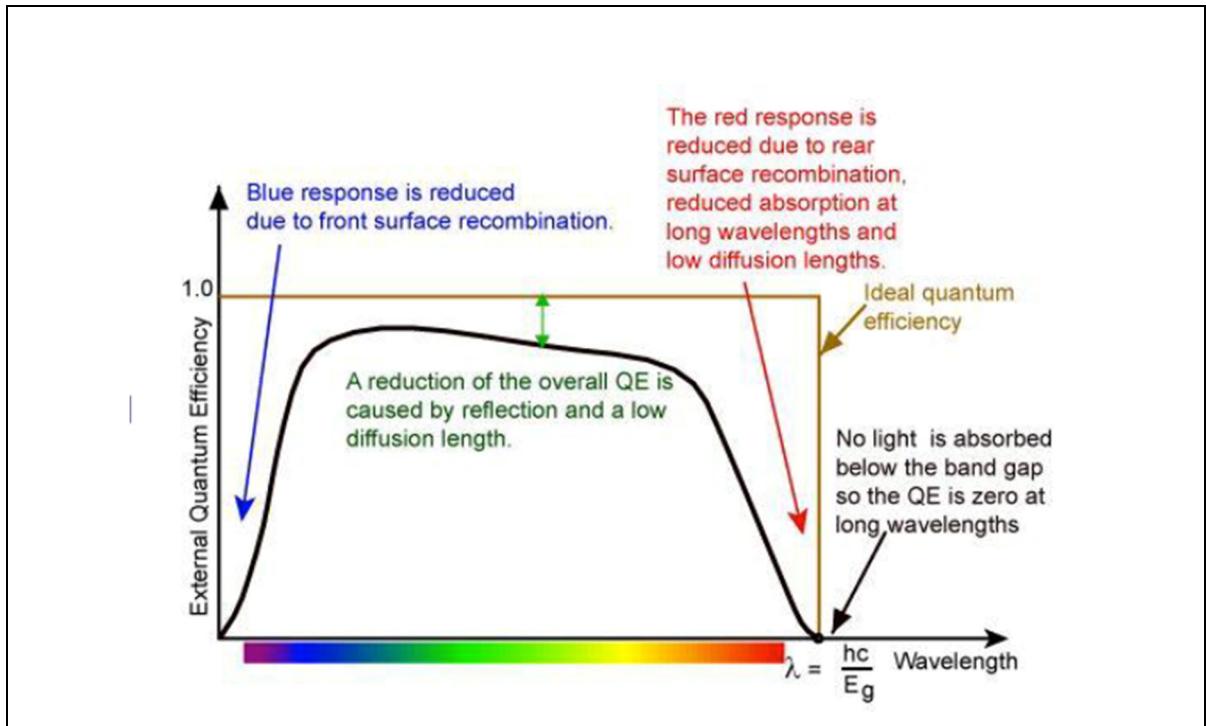


Figure 1.14 Efficacité quantique externe d'une cellule au silicium
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 48)

Dans cette figure, on retrouve le ratio du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde. Il s'agit ici d'une cellule typique au silicium monocristallin. On appelle cette figure l'efficacité quantique externe EQE telle que :

$$EQE = \frac{J_{sc} * hc}{I_r * q * \lambda} \quad (1.7)$$

On remarque que plusieurs phénomènes apparaissent dans la diminution de J_{sc} , malgré l'augmentation de l'énergie incidente. D'abord, comme prévu, aucune lumière n'est absorbée lorsque $\frac{hc}{\lambda} < E_g$. Cependant, il faut noter que l' E_g déterminé par EQE sera un peu plus large que l' E_g optique, car J_{sc} ne dépend pas que de E_g . Il faut que J_L soit au-dessus des résistances parasites et des recombinaisons afin que J_{sc} soit collecté. Quoi qu'il en soit, en augmentant l'énergie au-delà d' E_g , on assiste à une croissance de J_{sc} avant d'arriver au régime où presque chaque photon absorbé génère un électron. Cependant, l'absorption des hautes énergies à la

surface de la cellule va accroître les recombinaisons aux interfaces avant de la cellule. Ainsi, les freins réels à l'augmentation de J_{sc} malgré l'augmentation de l'énergie sont la faible absorption aux basses énergies, les recombinaisons aux interfaces arrière et avant et les faibles longueurs de diffusion au sein du matériau (J_S).

Cela étant dit, si on fixe la surface traversée par le courant et qu'on augmente l'épaisseur de l'absorbeur, J_L augmentera également, à condition que la direction de l'épaisseur soit parallèle au vecteur normal de la surface. Toutefois, nul ne sert d'augmenter l'épaisseur e d'un absorbeur au-delà des longueurs de diffusion. Ainsi, dans un matériau où $L_n = L_p = L$, idéalement l'épaisseur $e < L$. Dans le cas contraire, e devrait être plus petite que la longueur de diffusion.

D'après l'équation (1.6), on constate que la variation de R_s influence plus efficacement le courant J_{sc} que R_{sh} , comme on peut le constater sur la figure suivante. La résistance en série va dépendre des épaisseurs de l'absorbeur et des contacts, si bien que plus basses seront les épaisseurs, plus basse sera la résistance. Elle dépendra aussi de la qualité des interfaces entre l'absorbeur et les contacts, de telle sorte que plus uniformes seront ces interfaces, plus basse R_s sera. Finalement, elle dépendra aussi de la mobilité de l'absorbeur et des contacts, car la conductivité électrique est directement liée à la mobilité à travers l'équation connue suivante :

$$\sigma = |q|(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.8)$$

où μ_i est la mobilité des porteurs i et n, p sont respectivement les concentrations des électrons et trous mobiles dans le matériau en question.

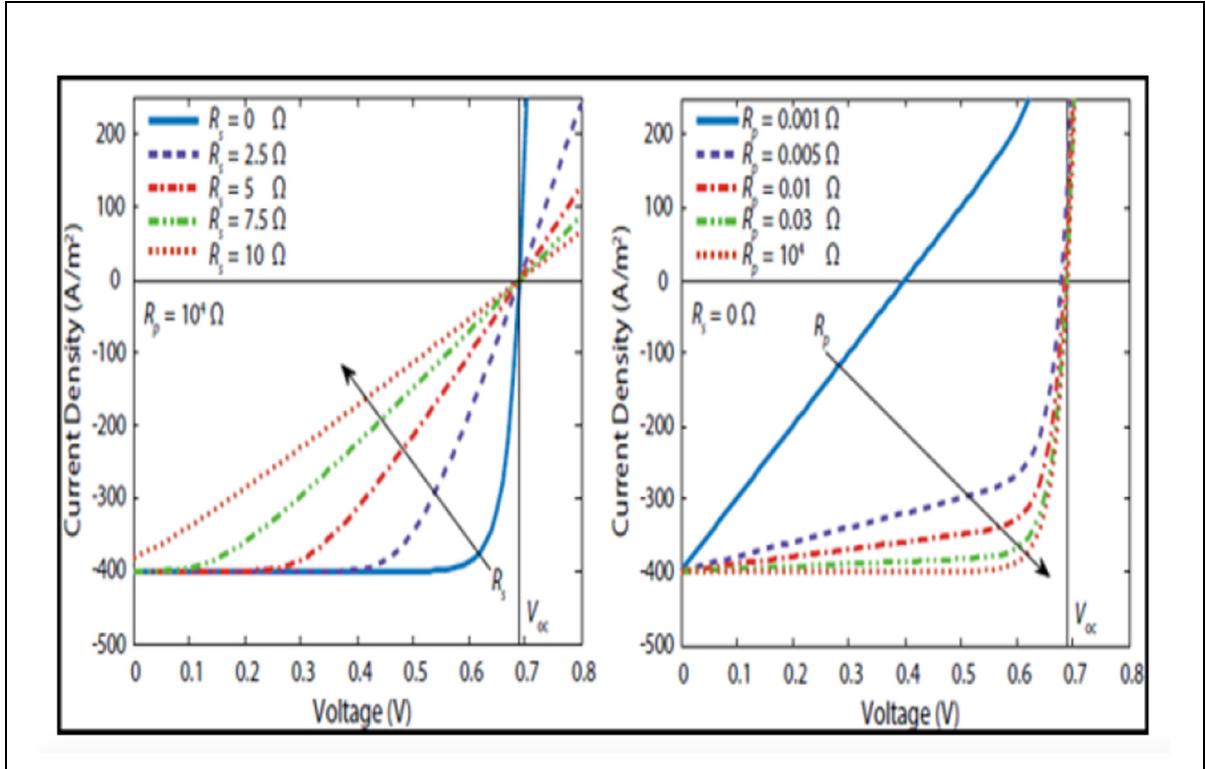


Figure 1.15 Effets des résistances de série et de shunt sur la courbe I-V d'une cellule
Tirée de Slimani (2019, p. 18)

Quant au courant J_{S_1} , il dépendra des longueurs diffusion des charges mobiles au sein de l'absorbeur de sorte que plus courte elles seront et plus élevé sera le courant J_{S_1} . Il dépendra aussi de la densité intrinsèque de porteurs de sorte que plus grande elle sera et plus élevé il sera. Notons que cette densité n_i dépend de E_g et de la température, voir l'équation suivante :

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (1.9)$$

où N_c et N_v sont respectivement la densité d'états dans la bande de conduction et dans la bande de valence de l'absorbeur. Ainsi, lorsque la bande interdite augmente, n_i diminue et donc J_{S_1} diminue, à l'inverse il augmente. De même, lorsque la température augmente, n_i augmente et donc J_{S_1} augmente également. En outre, lorsque les longueurs de diffusion diminuent, J_{S_1} augmentera. Ainsi, une hausse des recombinaisons au sein de la diode entraîne une

augmentation du courant de saturation. Nous verrons à la section précédente comment cela influe sur V_{oc} .

Finalement, J_{S_2} est le courant de génération thermique des paires électrons-trous dans la zone de déplétion. Le courant J_{S_2} est directement proportionnel à largeur de la déplétion W . Notons qu'en polarisation inverse W augmente, d'où l'augmentation de J_{S_2} . Par contre, en polarisation directe, diminue, d'où la diminution de J_{S_2} . En outre, J_{S_2} est proportionnel à n_i et inversement proportionnel au temps de vie des porteurs minoritaires τ_0 (Sah, Noyce, & Shockley, 1957). Ainsi, tout comme J_{S_1} , lors d'une augmentation de la température, on assistera à une augmentation de J_{S_2} et lors d'une augmentation de la bande interdite on assistera à une diminution de J_{S_2} . La dépendance de J_{S_2} est donnée par l'équation suivante (Sah et al., 1957) :

$$J_{S_2} = \frac{qWn_i}{2\tau_0} \quad (1.10)$$

1.2.2 La tension de circuit ouvert

En se basant sur l'allure de la Figure 1.12, on comprend que J_{S_1} et J_{S_2} influenceront V_{oc} . Supposons que R_{sh} est très grand. Ainsi, lorsque le courant de recombinaison-génération de la zone de déplétion domine largement le courant de saturation, il s'ensuit que :

$$V_{oc\ S_2} = \frac{2kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_{S_2}} + 1 \right). \quad (1.11)$$

L'équation (1.11) est calculée à partir de l'équation (1.6) et de la condition $J(V_{oc}) = 0$. Par contre, lorsque le courant de saturation domine, on a que :

$$V_{oc\ S_1} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_{S_1}} + 1 \right). \quad (1.12)$$

Ainsi, vu que les deux courants alternent en fonction du voltage, il s'ensuit donc $V_{oc\ réel} = V_{oc}$ est :

$$V_{oc\ s_2} > V_{oc} > V_{oc\ s_1} \text{ ou } V_{oc} = \frac{n k T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_{s_1}} + 1 \right) \quad (1.13)$$

où n est le facteur d'idéalité de la diode se situant entre 1 et 2. Cela signifie donc que la présence d'un courant de recombinaison-génération dans la zone de déplétion permet d'augmenter le V_{oc} d'une jonction p-n idéale, bien qu'il réduise son J_{sc} . Par contre, le courant de saturation réduit autant V_{oc} que J_{sc} . Bien évidemment, une augmentation de J_L induit nécessairement une augmentation de V_{oc} . Sachant que $J_{s_1} \propto \exp(-\frac{E_g}{kT})$, une augmentation de la température augmentera exponentiellement J_{s_1} ce qui fera rapidement chuter V_{oc} , tout dépendamment de la valeur de E_g .

En effet, pour des semi-conducteurs à bande interdite élevée, la chute de V_{oc} sera plus lente que pour les semi-conducteurs à bande interdite faible. Une diminution de E_g , bien qu'elle soit souhaitable pour J_L , induira aussi une diminution de V_{oc} , car J_{s_1} l'emportera sur J_L . La tension V_{oc} est directement influencée par le temps de vie des porteurs, plus élevé sera le courant J_{s_1} et plus bas sera V_{oc} .

Jusqu'ici on a assumé que R_{sh} était très grand, car il influence aussi V_{oc} . Comme on peut le voir à la Figure 1.15, pour une résistance de série fixe, une diminution de R_{sh} induit une diminution de V_{oc} . La résistance R_{sh} représentant les chemins alternatifs au photo-courant, soient les pièges dus aux impuretés, aux dislocations ou aux discontinuités de la matrice de l'absorbeur, aux joints de grains, aux interfaces (Abdussamad Abbas, 2017), etc.

1.2.3 Le facteur de remplissage

Le facteur de remplissage FF représente la fraction de puissance maximum sortant de la cellule ($J_m * V_m$) sur la fraction idéale de celle-ci ($J_{sc} * V_{oc}$), comme montré précédemment. Il est principalement influencé par les résistances R_s , R_{sh} et les recombinaisons au sein d'une diode idéale (Abdussamad Abbas, 2017). Ainsi, plus optimisés seront ces paramètres, plus optimisé sera le FF . La figure suivante représente graphiquement ce facteur. Remarquons qu'il est d'usage d'inverser la courbe I-V afin de présenter la puissance fournie comme étant positive.

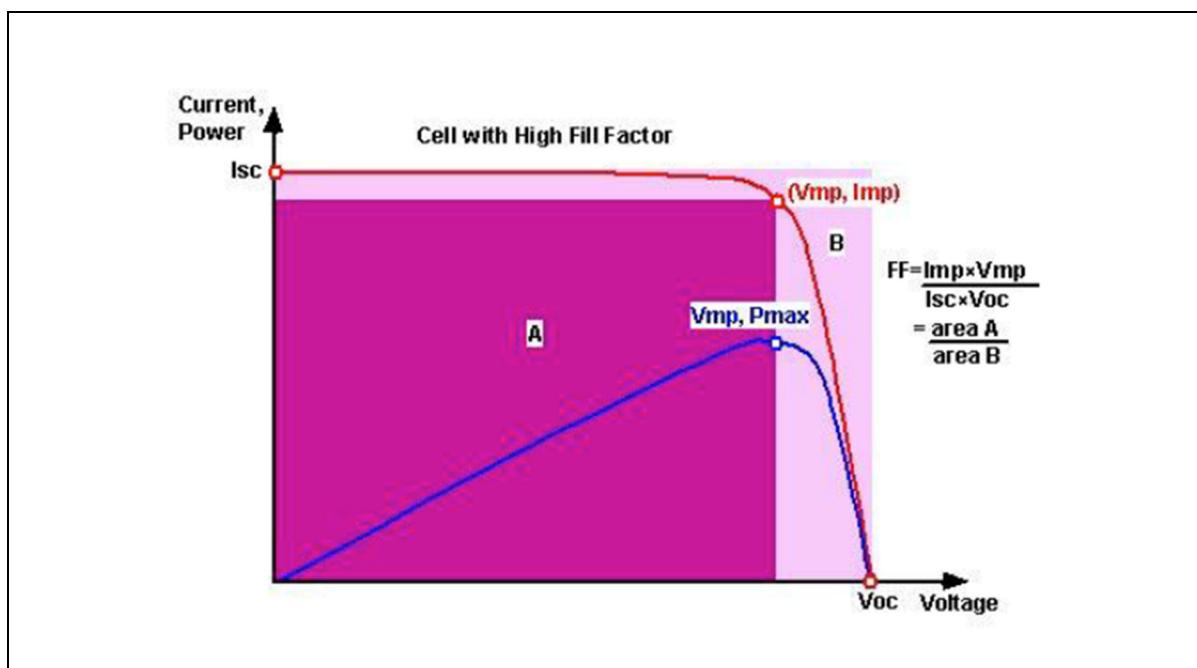


Figure 1.16 Courbe I-V et P-V typiques d'une cellule solaire
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 46)

Cela étant dit, malgré les optimisations que l'on peut apporter à la jonction p-n, les interactions atomiques décrites par le principe de balance détaillée imposent une limite théorique à l'efficacité de la jonction, c'est la limite de Shockley-Queisser. Pour une jonction p-n idéale, dont les recombinaisons sont uniquement radiatives, cette limite est d'environ 30%, voir la figure suivante.

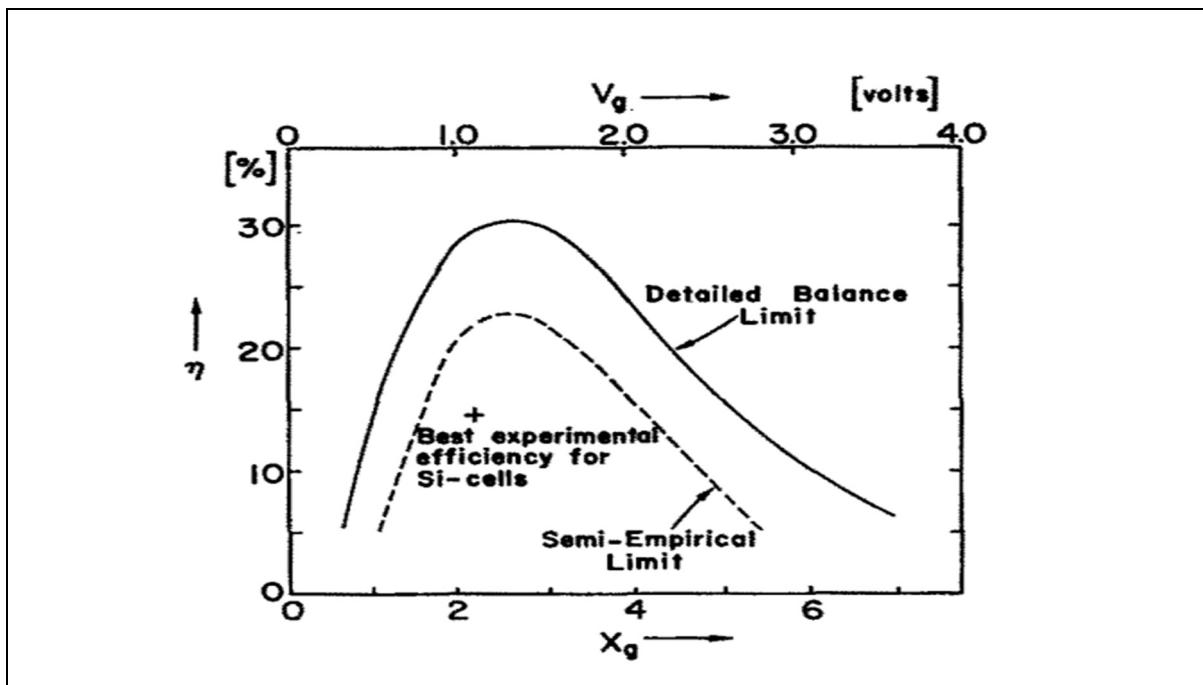


Figure 1.17 Limite théorique d'efficacité pour une diode idéale

Tirée de Shockley & Queisser (1961, p. 511)

Dans cette figure, la jonction est à température ambiante, la température de la source de lumière T_s est de 6000 K, $V_g = \frac{E_g}{q}$ et $x_g = \frac{E_g}{kT_s}$. L'efficacité maximum se trouve aux voisinages de 1,1 eV.

1.3 Hétérojonction

Jusqu'à présent, la jonction p-n était constituée de deux matériaux de même bande interdite, on dit qu'elle est une homojonction. Dans la réalité, les cellules solaires sont constituées de matériaux de différentes bandes interdites, c'est-à-dire des hétérojonctions et ce pour plusieurs raisons. Par exemple, en superposant deux matériaux à bandes interdites distincts, il est possible d'optimiser l'absorption de la lumière aux bornes de la jonction créée. En effet, comme on peut le voir sur la figure suivante, la limite de Shockley-Queisser (bleu foncé) est influencée par les pertes d'absorption (bleu clair), la relaxation thermique des charges (vert clair), l'angle d'incidence de lumière (vert sombre ou orange), la thermodynamique du

système (rouge) et mauvais piégeage de la lumière incidente (rouge foncé) (Goodwin, Jellicoe, Davis, & Böhm, 2018).

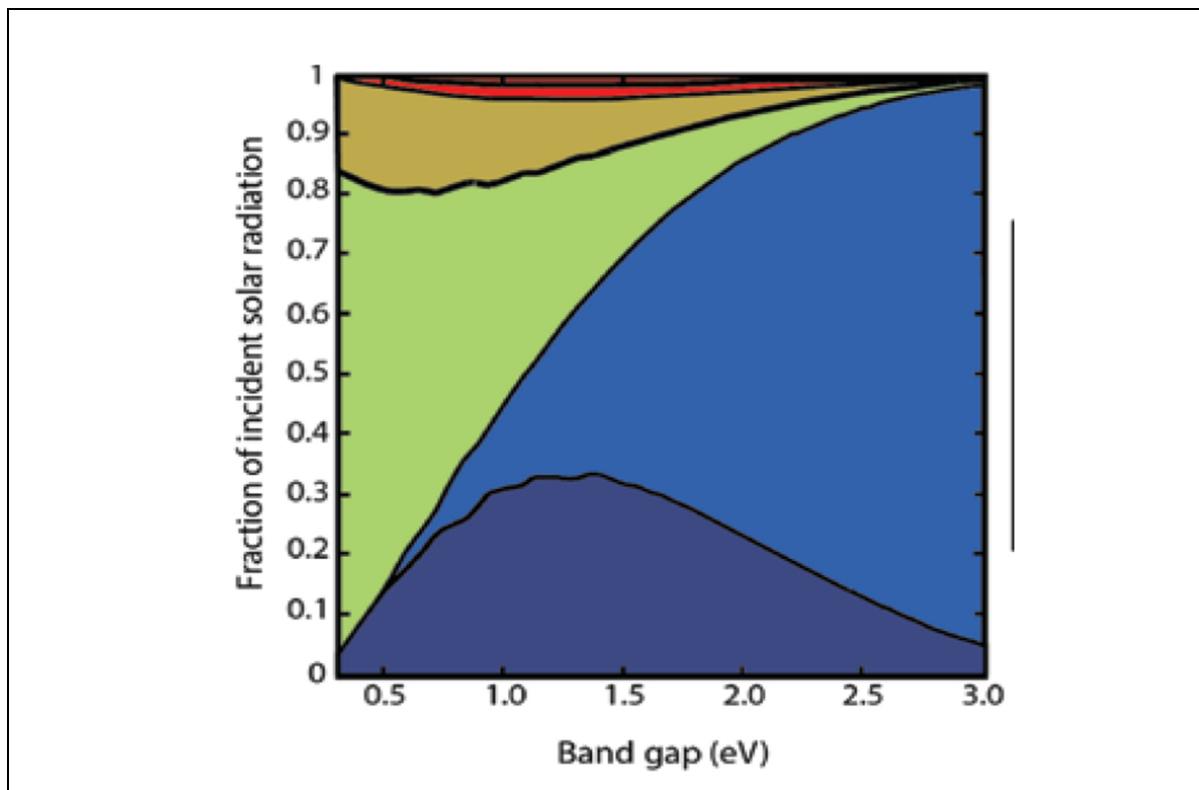


Figure 1.18 Limite de Shockley-Queisser avec les sources de pertes d'énergie
Tirée de Goodwin et al. (2018, p. 112)

Notons, par contre que pour hétérojonction, le courant de l'interface entre des deux matériaux n'est pas exactement régi de la même manière qu'une homojonction. Nous abordons cela en détail dans les prochaines sections.

1.3.1 Contact hétérojonction

Lorsqu'on met en contact deux semi-conducteurs, on va supposer que la cristallinité à la jonction n'est pas influencée par la mise en contact et qu'il se produit donc un changement brusque des bandes d'énergies. Ainsi, il existe trois façons de superposer leurs bandes interdites, voir la figure suivante.

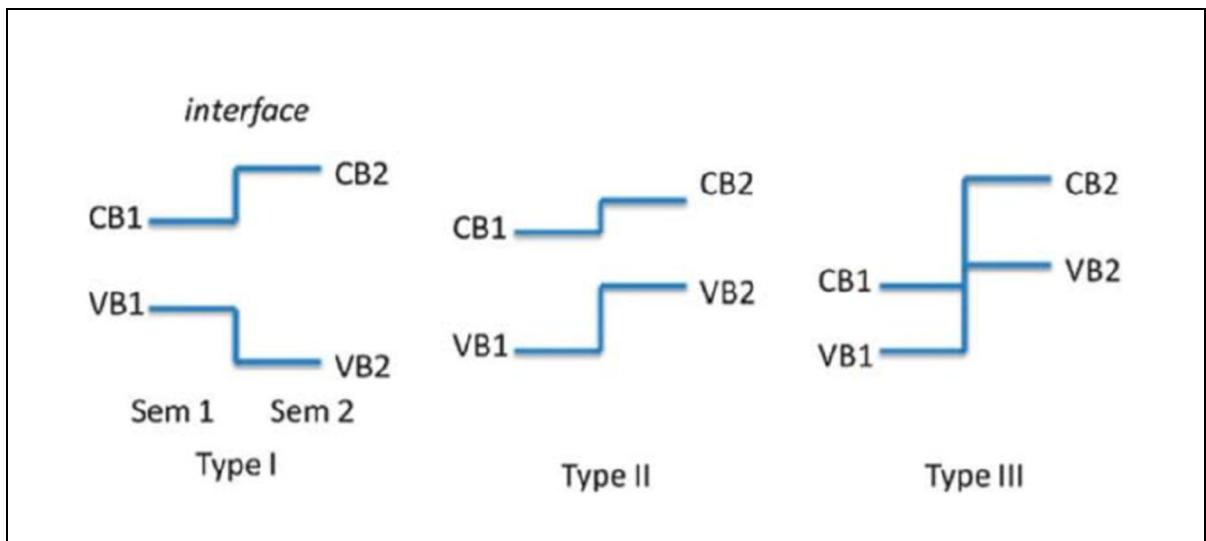


Figure 1.19 Type de superposition d'une hétérojonction
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 40)

Dans le cadre de ce mémoire, nous utilisons principalement les types I et II. Dans le cas d'une jonction de type I, les charges mobiles du matériau 2 peuvent être facilement injectées dans le matériau 1, tandis que le contraire est plus difficile. Quant au type II, les électrons du matériau 2 peuvent être facilement injectés dans le matériau 1, tandis que les trous du matériau 1 auront plus de facilité à être injectés dans le matériau 2. Cependant dépendamment de la différence du travail de sortie ϕ_F de chaque semi-conducteur, il y aura une déformation et un décalage des bandes aux interfaces avant la transition abrupte, ce qui influencera le potentiel vu par chacune des charges et donc le courant à travers la jonction, voir la Figure 1.20.

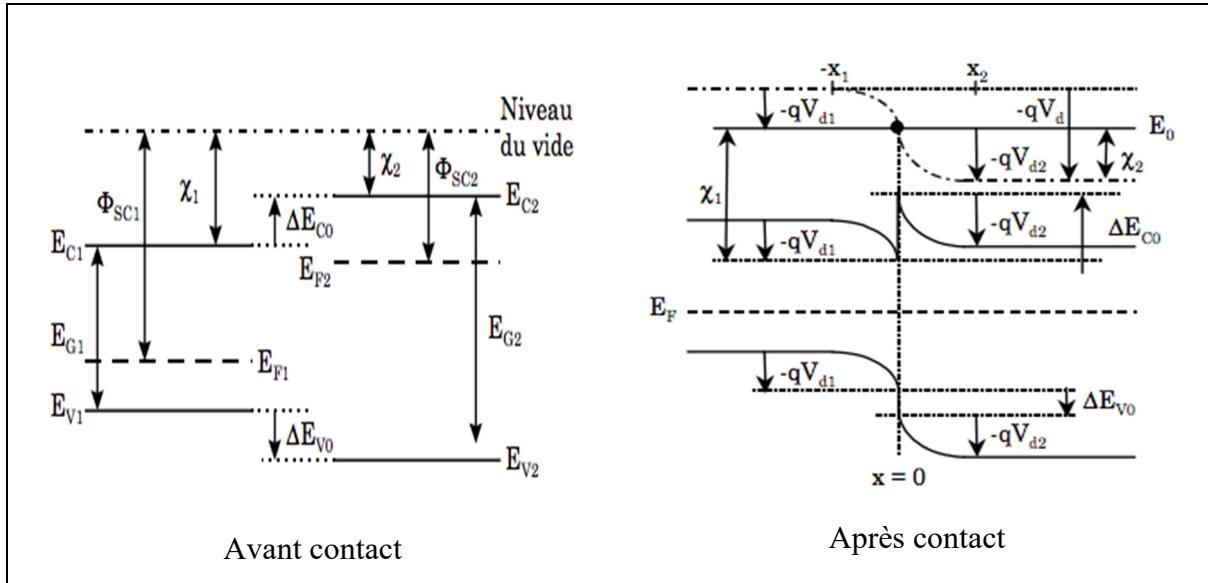


Figure 1.20 Contact hétérojonction
Tirée de Chovet & Masson (2001, p. 71)

En effet, comme on peut le constater sur la figure, E_{c1} et E_{v1} vont être décalés vers le haut, afin d'assurer la condition d'équilibre des niveaux de fermi et un pliage des bandes sera réalisé à l'interface. Si avant le contact, selon le type I, l'injection d'électrons de 1 vers 2 était difficile, après contact, cette injection augmentera. Le type de courant dépendra de la courbure des bandes. Dans cet exemple, il semble qu'il sera possible aux électrons de traverser par effet tunnel de 1 à 2 tout comme de 2 à 1. Par contre, l'injection des électrons de 2 à 1 sera diminuée vu l'apparition de la barrière de potentiel V_{d2} . Toutefois, cette configuration permet de conserver le type de conduction des trous, car la barrière de potentiel initiale a tout simplement augmenté. Ainsi, pour le type I, on peut conclure qu'aussi longtemps que $\phi_{sc1} > \phi_{sc2}$, le flux d'électrons de 1 vers 2 sera favorisé, celui de 2 vers 1 sera diminué et le courant des trous verra sa dépendance typique améliorée. À l'inverse lorsque $\phi_{sc1} < \phi_{sc2}$, la dépendance typique du flux d'électrons est améliorée et le flux des trous de 1 vers 2 est favorisé, tandis que celui de 2 vers 1 est diminué.

Cela étant dit, cette perturbation des courants est aussi observée pour le type II. Prenons, par l'exemple de la Figure 1.20 et changeons seulement l'emplacement initial des bandes afin d'obtenir la configuration II. On remarquera que lorsque $\phi_{sc1} < \phi_{sc2}$, la dépendance des

courants reste la même autant pour les électrons que les trous. À l'inverse, $\phi_{SC1} > \phi_{SC2}$, le flux des électrons de 1 à 2 sera favorisé et celui des trous de 2 à 1 le sera aussi. Notons que la différence de potentiel aux bornes de la jonction V_{bi} sera donnée par la différence des travaux de sortie (Chovet & Masson, 2001), soit :

$$-qV_{bi} = \phi_{SC1} - \phi_{SC2} = -q(V_{d_1} + V_{d_2}) \quad (1.14)$$

1.3.2 Séparation des charges

Le type II est utile pour effectuer la séparation des charges. En effet, si le semi-conducteur 2 est l'absorbeur, les électrons atteignant l'interface seront facilement extraits de l'absorbeur en comparaison des trous de celui-ci, aussi longtemps que la diffusion des charges est possible jusqu'à l'interface et que $E_{F1} < E_{F2}$. On dira du semi-conducteur 1 que c'est une couche transporteuse d'électrons ou ETL (type – n). À l'inverse, si le semi-conducteur 1 est l'absorbeur, les trous diffusés à l'interface seront facilement extraits de celui-ci comparativement aux électrons, aussi longtemps que les mêmes conditions sont respectées. On dira donc du semi-conducteur 2 que c'est une couche transporteuse de trous ou HTML (type – p).

Cependant, dépendamment de ΔE_{co} et ΔE_{vo} et des travaux de sorties, il peut toujours avoir un courant parasite de diffusion qui causera la diminution du courant généré. Ainsi, pour limiter le courant de diffusion, il est d'usage d'ajouter le type I à un des côtés de l'hétérojonction II. Dans le cadre de cette mémoire, nous l'ajoutons du côté de l'ETL. En théorie, cette couche (BL) bloquera efficacement la diffusion des trous et facilitera le passage des électrons jusqu'au contact si le niveau de fermi $E_{F BL}$ est proche de $E_{c BL}$, voir Figure 1.21.

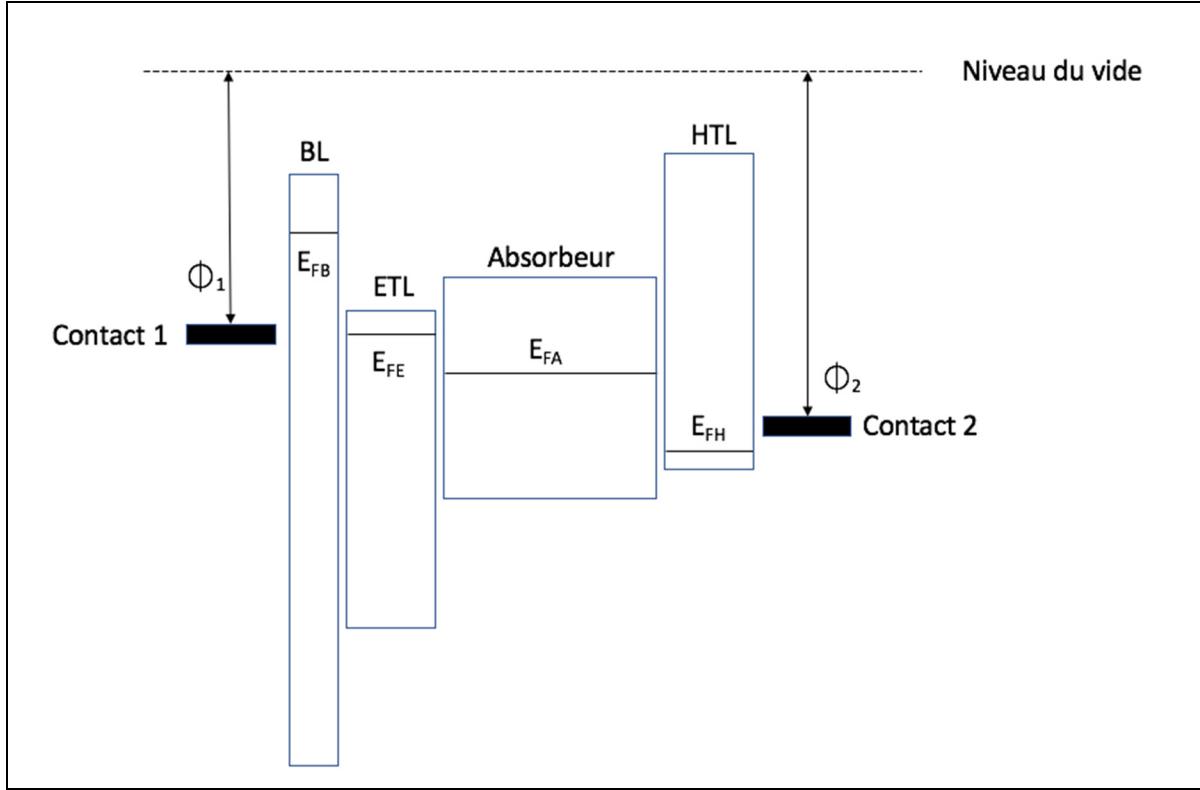


Figure 1.21 Configuration typique d'une cellulaire solaire à couche bloquante

La figure 1.21 présente la configuration typique d'une cellule solaire avec BL. Le niveau de fermi de chaque couche est présenté par E_{Fi} et ϕ_i est le travail de sortie de chaque contact par rapport au niveau du vide. Si pour l'instant on ignorait les contacts électriques et qu'on s'intéresse à obtenir la différence de potentiel à l'équilibre V_{bi} aux bornes de la cellule, on obtiendrait, d'après l'équation (1.14) que :

$$-qV_{bi} = \phi_{FH} - \phi_{FB} \quad (1.15)$$

où ϕ_{FB} est le travail de BL et ϕ_{FH} le travail de sortie de HTL. Ainsi, en maximisant la différence des travaux de sorties entre HTL et BL, on obtiendrait un potentiel d'équilibre très élevé. La jonction ainsi créée peut-être identifiée comme étant N^+NIP^+ , avec I représentant la zone intrinsèque de l'absorbeur. Notons que le V_{oc} réel de cette cellule est limité par V_{bi} de sorte que plus grand sera V_{bi} , plus grand sera V_{oc} . Cela étant dit, la circulation du courant est impossible sans les contacts métalliques. Nous verrons donc dans la prochaine section,

comment le type de contact métal/semi-conducteur influencera le potentiel V_{bi} et le courant à l'interface.

1.3.3 Contact métal/semi-conducteur

Il existe deux types de contacts métal/semi-conducteur, soient : le contact ohmique et le contact redresseur ou dit de Schottky. Lorsqu'on met en contact un métal et un semi-conducteur, ayant des travaux de sorties différents, à l'équilibre thermodynamique, il apparaîtra une barrière de potentielle originaire de la différence des niveaux de fermi, voir figure suivante.

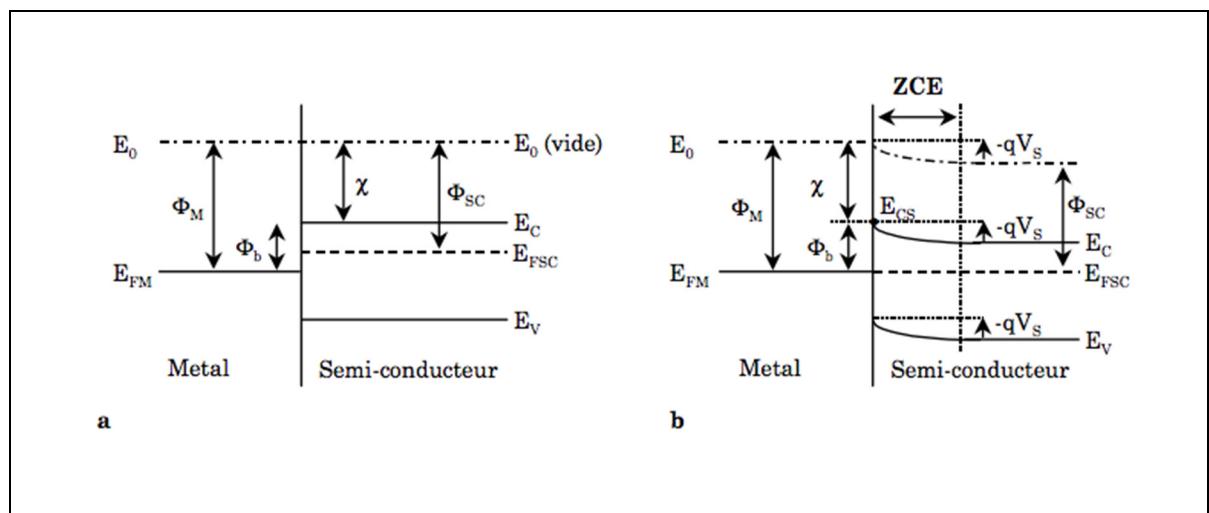


Figure 1.22 Contact redresseur métal/semi-conducteur
Tirée de Chovet & Masson (2001, p. 71)

Si le semi-conducteur est de type n et que $\Phi_M > \Phi_{sc}$, alors on dit du contact qu'il est redresseur ou de Schottky et la zone la plus résistive sera la région de contact du métal vers le semi-conducteur. En effet, comme on peut le voir dans la Figure 1.22, si on applique une différence de potentiel positive du côté du métal par rapport au semi-conducteur, la barrière de potentielle V_s diminuera et le courant des électrons du semi-conducteur vers le métal augmentera de manière exponentielle avec la tension appliquée. À l'inverse, le courant des électrons venant du métal sera principalement limité par la barrière Φ_b , laquelle ne changera pas avec la tension inverse. Ainsi, il est plus difficile d'injecter les charges majoritaires du

métal vers le semi-conducteur que du semi-conducteur vers le métal. On retrouvera aussi ce type de contact avec un semi-conducteur de type p, pourvu que $\Phi_M < \Phi_{sc}$ de telle sorte que le courant sera dominé par les trous. Notons que pour les semi-conducteurs covalents, lorsque la densité des états de surface est élevée (impuretés, discontinuités du cristal, dislocations, etc.) le potentiel de contact $\frac{\Phi_b}{q} \sim \frac{2E_g}{3q}$ (Chovet & Masson, 2001).

Par contre, lorsque pour un semi-conducteur de type p, $\Phi_M > \Phi_{sc}$, la barrière Φ_b est absente et les trous peuvent facilement être transférés du semi-conducteur vers le métal, tout comme les électrons peuvent être facilement transférés du métal vers le semi-conducteur, voir figure suivante. La zone la plus résistive devient donc la zone neutre du semi-conducteur. Pour un semi-conducteur de type n, on obtient le même contact lorsque $\Phi_M < \Phi_{sc}$. Dans ce contexte, on diminuera la résistance de contact en dopant davantage le semi-conducteur, afin d'augmenter la conductivité ou en utilisant une couche ayant une grande mobilité des porteurs, et on cherche aussi à diminuer l'épaisseur du semi-conducteur afin de diminuer la résistance de série.

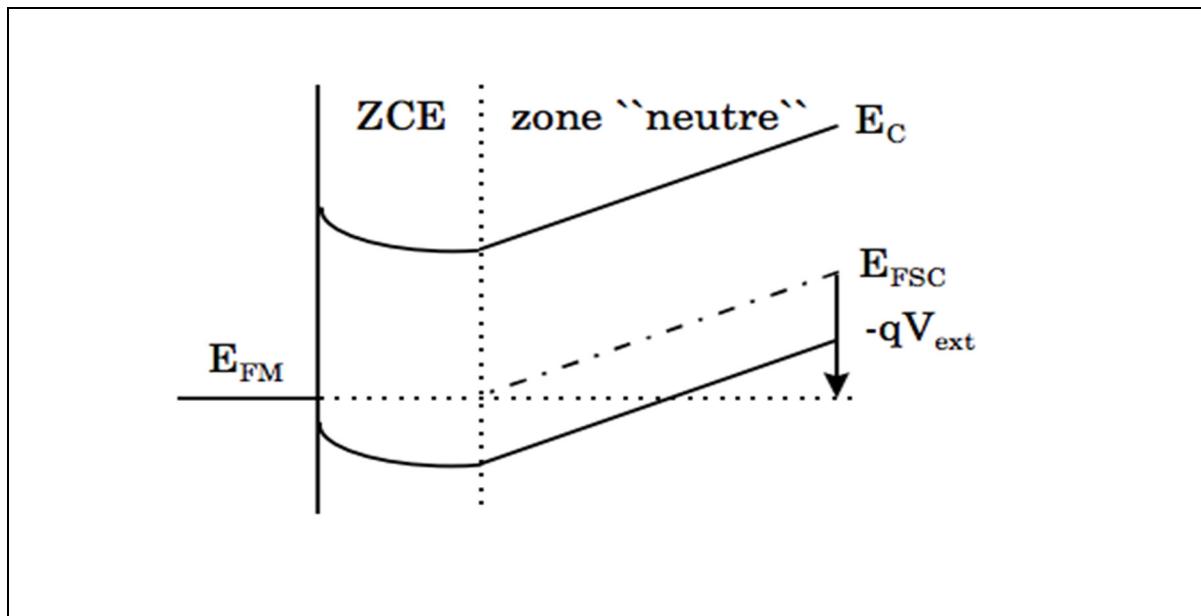


Figure 1.23 Contact ohmique métal/semiconducteur
Tirée de Chovet & Masson (2001, p. 70)

Ainsi, si on s'intéresse au potentiel aux bornes de la cellule, on remarque qu'un contact ohmique affectera moins la valeur de V_{bi} qu'un contact redresseur. Aussi, la résistance de contact sera plus élevée pour un contact redresseur que pour un contact ohmique en assumant que l'épaisseur et les propriétés du semi-conducteur soient les mêmes dans les deux cas.

1.4 État de l'art

Les cellules solaires portent leur nom en fonction de la couche absorbante ou active qui les compose. Les cellules solaires dont la couche active est du silicium sont les plus répandues sur le marché, soit environ 90% du marché. Toutefois, l'efficacité de ces dernières tend vers la limite théorique de Shockley-Queisser. De plus, l'efficacité de ces cellules a augmenté d'environ 1% en 25 ans de recherche. Ainsi, l'industrie du solaire est à la recherche d'alternatives plus performantes et économiques. Toutefois, vu la maturité du domaine de l'industrie du silicium et la chute des couts associés à ces cellules, il est difficile d'envisager un remplacement complet de ces cellules. Ainsi, une meilleure option est la confection d'une cellule dite tandem. Une cellule tandem est une cellule solaire composée de deux cellules (ou sous-cellules) superposées soient physiquement (configuration monolithique) ou mécaniquement (configuration 4-terminaux), de sorte que l'efficacité théorique de la cellule est plus grande que la limite de Shockley-Queisser.

1.4.1 Pérovskites au plomb

En 2019, HZB a réussi à confectionner une cellule tandem pérovskite/silicium avec 29,1% d'efficacité, soit 3% de plus que l'efficacité de la meilleure cellule au silicium, voir figure 0.4. Il faut dire que les recherches dans le domaine sont relativement récentes. Le terme pérovskite désigne tout matériau dont la structure cristalline est similaire à celle du CaTiO_3 , ou de type ABO_3 voir la figure suivante. En terme général, la formule d'une pérovskite est ABX_3 où les atomes A et B sont des cations et l'atome X est l'anion (Abdussamad Abbas, 2017).

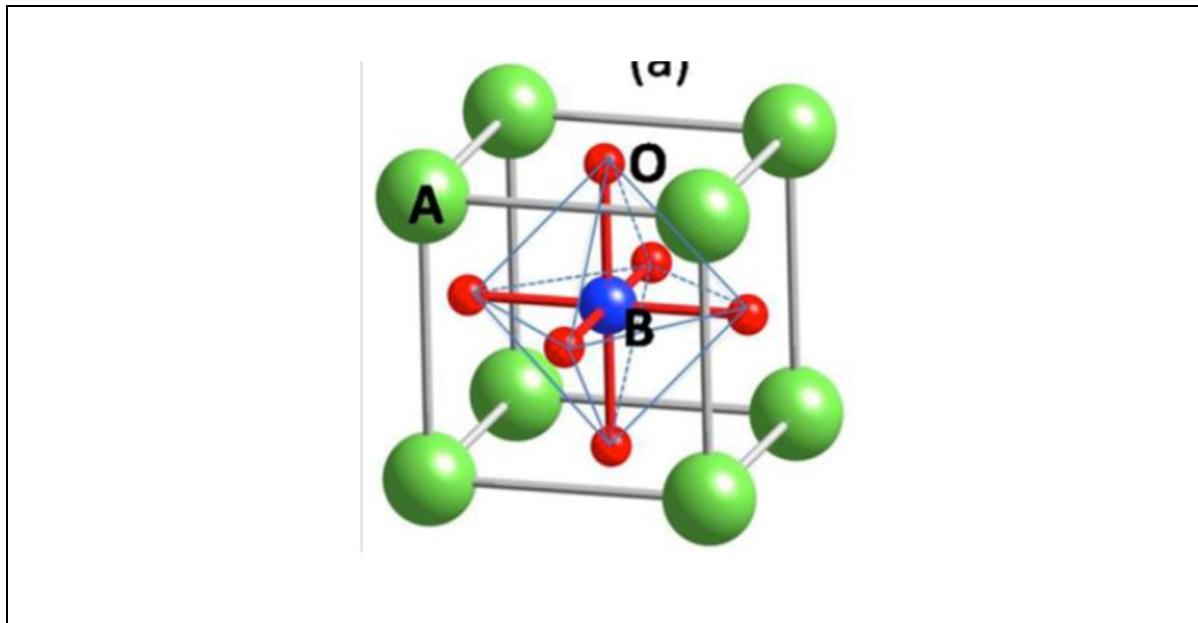


Figure 1.24 Structure typique cristalline d'une pérovskite
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 10)

La formule la plus utilisée est la pérovskite MAPbI_3 et ses variantes, avec MA signifiant méthylammonium (CH_3NH_3^+). Cette pérovskite a une bande interdite directe (Abdussamad Abbas, 2017), ainsi qu'un grand coefficient d'absorption, voir Figure 1.25. En utilisant l'équation (1.2) et en approximant $\alpha \sim 10^5 \text{ 1/cm}$, on peut estimer que l'épaisseur nécessaire pour absorber 98% de la lumière est $\sim 400 \text{ nm}$. Ainsi, cette pérovskite est idéale pour des cellules solaires à couches minces, nécessitant très peu de matériaux, ce qui réduit les couts de production.

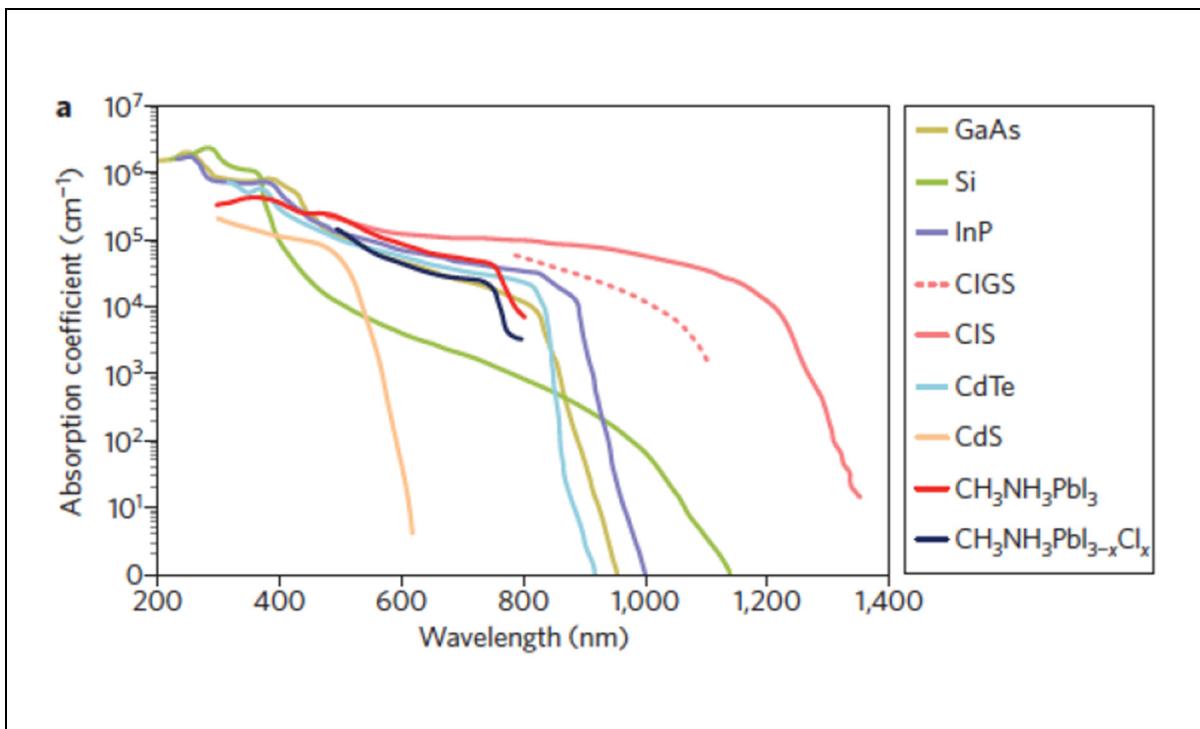


Figure 1.25 Coefficient d'absorption de différentes couches minces
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 13)

En outre, avec une énergie de bande interdite d'environ 1,57 (Abdussamad Abbas, 2017), l'efficacité maximale de la pérovskite MAPbI_3 est d'environ 31% (Sha, Ren, Chen, & Choy, 2015). De plus, elle a une grande constante diélectrique restreignant ainsi l'énergie des excitons entre 2 et 50 meV (Abdussamad Abbas, 2017), ce qui réduit grandement les recombinaisons des excitons. Également, la longueur diffusion des pérovskites en général est très grande, soit entre 175 μm et 10 mm (Abdussamad Abbas, 2017), cela réduit davantage les recombinaisons au sein du matériau, comme nous l'avons vu dans l'optimisation du courant et du voltage. De plus, les pérovskites ont une faible densité de pièges, réduisant ainsi les recombinaisons assistées de pièges (Abdussamad Abbas, 2017). Ainsi, étant donné la bande interdite des pérovskites et afin de pouvoir collecter le maximum de courant, il faut des ETL et HTL hautement dopées et configurer adéquatement, pour éviter les pertes par recombinaison à l'interface, ainsi qu'au sein des électrodes conductrices (Abdussamad Abbas, 2017). La Figure 1.26 présente une liste non exhaustive des ETL, HTL, cathodes, anodes ainsi que des pérovskites sont souvent utilisées en littérature.

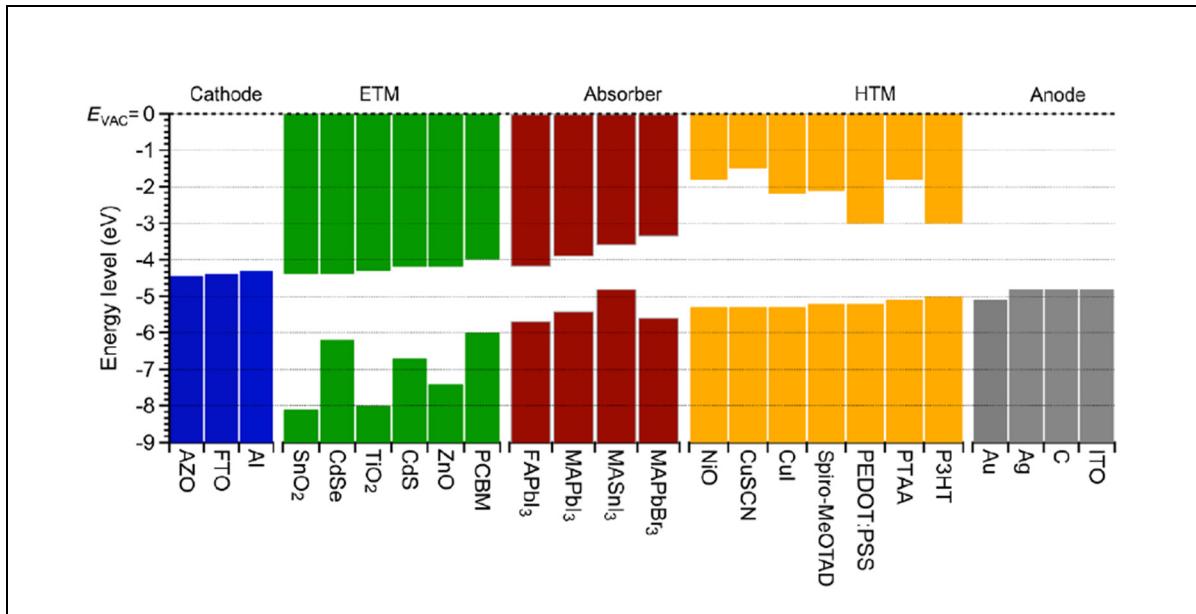


Figure 1.26 Bandes d'énergies par rapport au vide de différentes couches HTM, ETL et absorbeurs

Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 16)

De la Figure 1.26, nous remarquons que la bande interdite des pérovskites est changeable, ce qui représente un grand avantage pour la conception des cellules tandem. Nous verrons plus bas, les conditions théoriques optimale pour l'assemblage d'une cellule tandem. Les pérovskites bénéficient aussi d'une large gamme de méthodes de fabrication, voir figure suivante (Heo, Song, Patil, & Im, 2015).

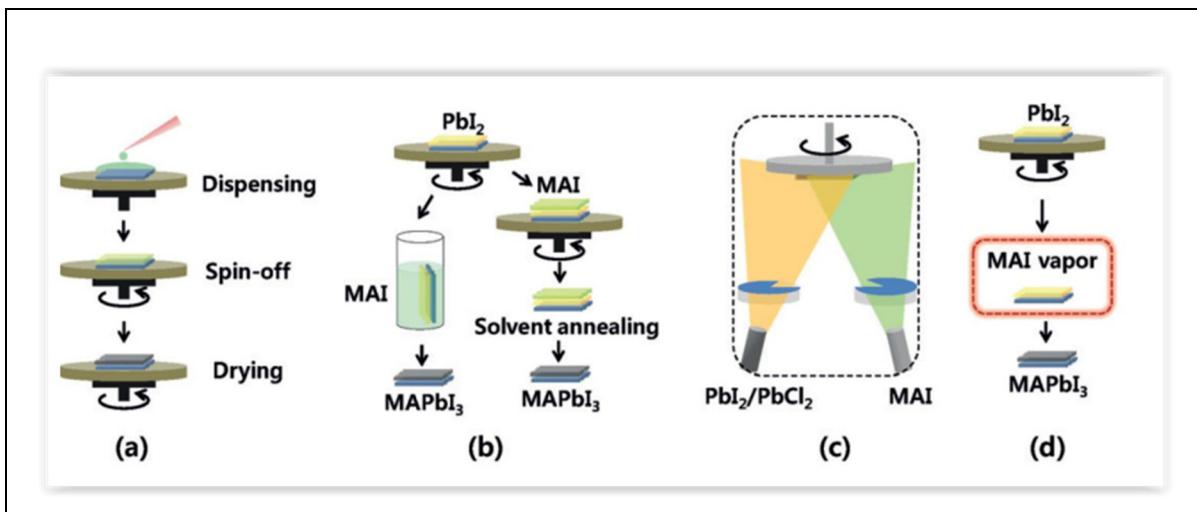


Figure 1.27 Méthodes de synthèse des pérovskites
Tirée de Heo et al. (2015, p. 972)

On peut décomposer les techniques de fabrication en trois catégories : dépôt par solution, dépôt par solution assistée de vapeur et dépôt par vapeur. Pour les méthodes de dépôt par solution, il en y a deux types, soit celles en une seule étape (figure 1.27 a) et celles séquentielles (figure 1.27 b). Quant aux dépôts par solution assistée de vapeur, elles sont de type séquentiel (1.27 d), tandis que les dépôts par vapeur sont en séquentielles ou en co-évaporation (1.27 c). Ces trois méthodes sont toutes industrialisables. Toutes ces méthodes nécessitent une étape de recuit thermique et celles utilisant des solutions nécessitent l'utilisation de solvants (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014). Il est à noter que bien que ces dernières soient moins chères que les méthodes par évaporation, la présence de solvants dans les solutions augmente la probabilité d'impuretés chimiques lors de la cristallisation (Abdussamad Abbas, 2017). Quant aux méthodes par évaporation, elles sont déjà utilisées dans l'industrie des panneaux au silicium. De plus, elles ont les avantages suivants que n'ont pas les méthodes par solution (Abdussamad Abbas, 2017) :

1. Très haute pureté des couches produites.
2. Contrôle précis de la stoechiométrie de la couche quel que soit les précurseurs utilisés.
3. Absence de solvants lors de la synthèse.
4. Facilité de superposer des couches selon l'arrangement souhaité.
5. Facilité d'évaporer les couches sur n'importe quel substrat.

6. Facilité d'optimiser l'épaisseur de la pérovskite (dans le cas des couches minces de pérovskites, le courant est principalement dû au drift et non à la diffusion des porteurs (Kottokkaran et al.))

Cela étant dit, malgré tous les avantages des pérovskites et la grande diversité de méthodes de fabrication, deux problèmes majeurs freinent la commercialisation des pérovskites au plomb, soient :

1. La concentration élevée de plomb dans les cellules pérovskites les plus efficaces, alors que la toxicité sévère du plomb et la haute solubilité de PbI₂ font l'unanimité (Ivan Turkevych et al., 2019), (Sansom et al., 2017), (Shao et al., 2018), (Xiao et al., 2016), (Khazaee et al., 2019), (Kim et al., 2016), (Koedtrud et al., 2019), (Zhu et al., 2017), (Abdussamad Abbas, 2017).
2. L'instabilité de l'efficacité des cellules pérovskites lorsqu'exposées à l'air, l'eau, l'oxygène, la lumière et à la température (Sansom et al., 2017), (Shao et al., 2018), (Xiao et al., 2016), (Khazaee et al., 2019), (Koedtrud et al., 2019). (Abdussamad Abbas, 2017).

En effet, il y a unanimité sur la question de toxicité du plomb et de la haute solubilité de PbI₂. Par contre, il y a divergence sur la validité des méthodes utilisées pour évaluer l'impact environnemental qu'auraient les cellules actuelles, si elles étaient produites à grande échelle, tout en considérant le cycle de vie complet de ces cellules et les méthodes de contrôles qui pourraient être implémentées (Serrano-Lujan et al., 2015), (Hailegnaw, Kirmayer, Edri, Hodes, & Cahen, 2015), (Babayigit, Duy Thanh, et al., 2016), (Ivan Turkevych et al., 2019). Cependant, juste aux États-Unis, plusieurs millions de dollars ont été investis pendant des dizaines d'années pour se débarrasser du plomb dans l'environnement urbain (Abdussamad Abbas, 2017). De plus, 50% de la dose létale du plomb est moins de 5 mg / kg (Ivan Turkevych et al., 2019) alors que la quantité de plomb par mètre carré d'une cellule typique est de quelque centaine de mg (Babayigit, Ethirajan, Muller, & Conings, 2016). Aussi, sachant que l'OMS limite la concentration de plomb possible dans le sang des enfants à 5 µg/L (Ivan Turkevych et al., 2019) et que l'Union européenne a adopté la réglementation RoHS qui limite l'utilisation des produits dangereux, dont le plomb, et que d'autres pays comme le Japon, la Chine, la

Turquie et les États-Unis ont adopté une variante de RoHS (Fu, 2019), il est peu probable que l'industrie électronique s'ouvre à la fabrication et la commercialisation grande échelle des panneaux solaires pérovskites actuelles.

Quant à l'instabilité de la pérovskite au plomb, il semble que l'interface de la pérovskite avec les couches conductrices, la température, la lumière, la migration des ions, la présence de polarons au sein de la pérovskite, l'infiltration de l'eau et de l'oxygène dans la cellule soient des facteurs prépondérants à l'instabilité de l'efficacité de la cellule (Aristidou et al., 2015), (Bag et al., 2015), (Habisreutinger et al., 2014), (K. A. Bush et al., 2016), (Berhe et al., 2016), (Hwang & Yong, 2016), (Joshi et al., 2016), (H. Chen et al., 2016), (Nie et al., 2016). À ce jour, plusieurs mécanismes ont été proposés, mais il est clair que le choix de l'encapsulation, des couches HTM et ETL, l'optimisation de la structure chimique de la pérovskite au plomb et le contrôle des conditions de mesures d'efficacité permettent d'accroître considérablement la stabilité de ces cellules. Ainsi, c'est dans le but d'obtenir une pérovskite chimiquement plus stable et moins toxique que plusieurs groupes de recherches se sont penchés sur les PSP.

1.4.2 Types de superposition pour cellules tandem

On retrouve deux types de superpositions des sous-cellules, soient celle à 4-terminaux que l'on retrouve dans les articles de Bailie et al., Kranz et al., Loper et al., Chen et al., et bien d'autres et celle à 2-terminaux (monolithique) qu'on peut lire dans les articles de Mailoa et al., Albrecht et al., Werner et al., Bush et al. et bien d'autres, voir la Figure 1.28. Notons ici qu'il s'agit exclusivement des pérovskites avec plomb.

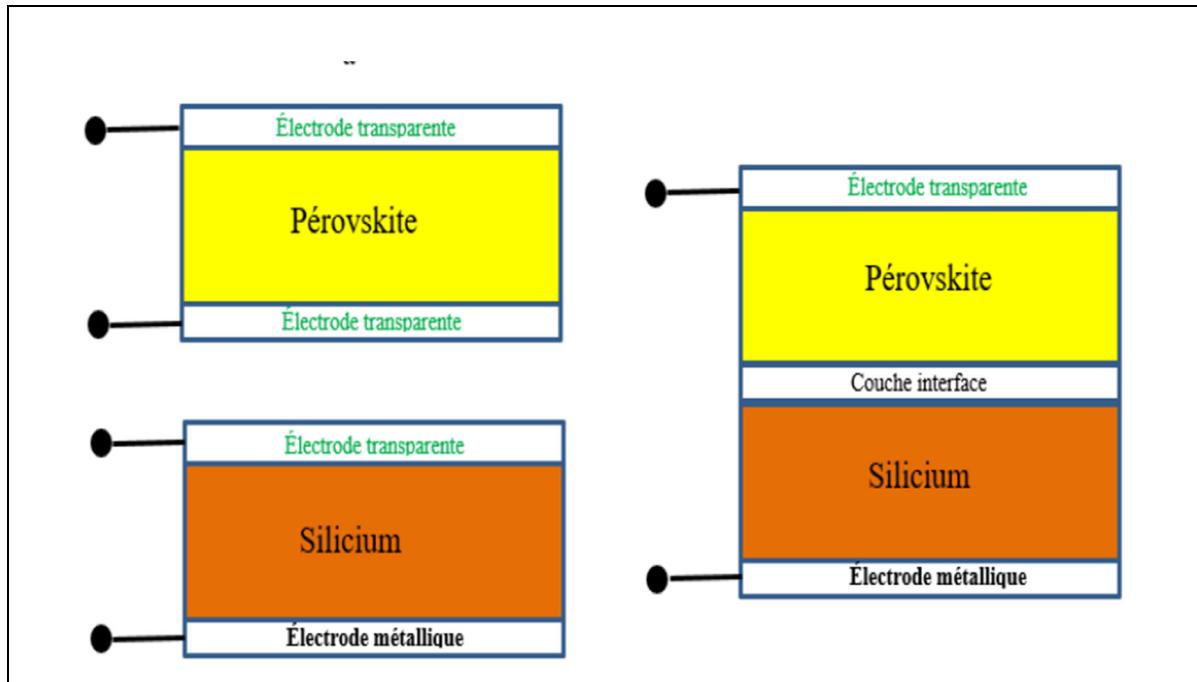


Figure 1.28 Type de superposition d'une cellule tandem
Tirée de Slimani (2019, p. 34)

Les principaux avantages de la superposition à 4-terminaux comme cité par les auteurs sont : la simplicité à manufacturer et à intégrer à l'industrie, la facilité à concorder la densité de courant des cellules et la possibilité d'optimiser les cellules séparément. En pratique, l'efficacité d'une cellule tandem 4-terminaux est moins grande que celle à monolithique, car il y a plus de couches intermédiaires absorbants 5-10% de l'intensité (Bailie et al., 2015). De plus, il faut en général 2 traqueurs de puissances afin d'obtenir le point de puissance maximale de chaque sous-cellule (Kranz et al., 2015), (Loper et al., 2015) et (B. Chen et al., 2016). Contrairement aux autres auteurs, Bailie et al. ont pu utiliser un seul traqueur de puissance en raison de la disposition en série des sous-cellules.

Quant aux cellules tandem monolithiques, leurs principaux avantages sont : le minimum d'absorptions parasites (Mailoa et al., 2015) car il y a moins d'électrodes dopées, les coûts en sont ainsi diminué et l'utilisation d'un seul traqueur de puissance implique moins de composantes d'électronique de puissance (Werner et al., 2016). Par contre, plusieurs inconvénients s'imposent tels que : la texturation de la surface est incompatible avec les

méthodes chimiques actuelles servant à déposer les couches de la cellule aux pérovskites (Mailoa et al., 2015) (Werner et al., 2016), l'absence de passivation de la couche en contact avec la jonction tunnel (Mailoa et al., 2015) ce qui diminue l'absorption du silicium et la nécessité de faire concorder les courants des sous-cellules (Albrecht et al., 2016), (Werner et al., 2016) et (Mailoa et al., 2015). Ce dernier point implique que les performances des sous-cellules doivent être similaires afin d'augmenter significativement l'efficacité totale, due au fait qu'elles sont physiquement connectées en série.

Étant donné l'importance de faire concorder les courants des sous-cellules dans l'architecture 2-terminaux et les faibles efficacités actuelles des cellules tandem, il est plus judicieux d'utiliser une cellule tandem à 4-terminaux. De plus, comme montré dans l'article de Bailie et al., dans l'architecture 4-terminaux, il est très facile de faire concorder les courants de deux cellules en adaptant l'aire de la cellule du haut par rapport à celle du bas. Ainsi, il est possible de combiner les sous-cellules en série afin d'utiliser qu'un seul traqueur de puissance, ce qui idéalement n'augmentera pas la quantité de composantes électroniques par rapport aux cellules silicium actuelles. En outre, l'optimisation séparée des sous-cellules nous laisse beaucoup de marge en termes de choix de matériaux et de procédés de fabrication.

1.4.3 Optimisation des bandes interdites pour cellules tandem

Afin d'optimiser l'efficacité d'une cellule tandem, il est nécessaire d'optimiser la bande interdite de chaque sous-cellule. En appliquant la méthode de balance de Shockley et Queisser à une cellule tandem de type p-n/p-n, Vos établit l'intervalle optimal suivant [1,34 – 2,36] / [0,63 – 1,23] eV pour efficacité maximale de 40 % (Vos, 1980). Meillaud et al. utilisent la même méthode pour une cellule tandem de type p-n/p-n et pour une cellule de type p-i-n/p-i-n et ajoutent des contributions à l'efficacité soient : le courant parasite généré thermiquement par les défauts dans le matériau et la recombinaison des charges dans la zone intrésèque. Pour la configuration p-n/p-n, les auteurs obtiennent donc [1,59 – 1,69] & [1,72 – 1,75] / [0,89 – 1,04] & [1,10 – 1,14] eV (calcul avec la limite supérieure thermodynamique de Kiess et de Rehwald, efficacité maximale de 45 %) et [1,53 – 1,76] / [0,93 – 1,21] eV (calcul avec la limite supérieure

de Green, efficacité maximale de 39%). Quant à la configuration p-i-n/p-i-n, ils obtiennent [1,60 – 1,85] / [0,91 – 1,20] eV, avec une efficacité maximale de 35% (Meillaud, Shah, Droz, Vallat-Sauvain, & Miazza, 2006). Remarquons que les intervalles de Vos et de Meillaud ont été déterminé à la puissance standard et à température ambiante. En réalité, la température des cellules varie inlassablement tout comme l'irradiance incidente. C'est donc en prenant compte de ces variations que Coutts et al. restreignent l'intervalle optimal à [1,70 – 1,74] / [1,12 – 1,16] eV pour des cellules tandem couches minces en configuration p-n/p-n, pour une efficacité maximale d'environ 38% (Coutts, Emery, & Scott Ward, 2002).

Cela étant dit Coutts, Emery et Scott Ward n'ont pas pris en compte les considérations de Meillaud et al. Ainsi, l'on ne peut pas utiliser les résultats de Coutts pour une cellule tandem de type p-i-n/p-i-n. Toutefois, ce qui est intéressant est la conclusion à laquelle Coutts et al. sont arrivés, à savoir que l'optimisation des cellules selon les conditions standard, permet d'optimiser ces dernières pour les conditions variables (Coutts et al., 2002). Ainsi, l'on peut se servir des résultats de Meillaud et al., vu qu'ils ont été réalisés en conditions standard et qu'ils sont plus réalistes que ceux de Vos.

1.4.4 Cellules tandem en littérature

Tous les résultats précédents se basent sur les architectures monolithiques et donc elles assument entre autres une concordance parfaite des courants des sous-cellules. Aussi, notons que 7 des 8 articles investigués utilisent la configuration tandem p+ - n/p+ – i – n – i – n+, avec spiro-Ometad (p+) – pérovskite (n) / Si amorphe (p+) – S -amorphe (i) – Si cristallin (n) – Si amorphe (i) – Si amorphe (n+). Cette configuration est proche du type p-n/p-i-n. Or, cette dernière n'a pas été étudiée par les trois sources citées. Voyons donc, quels ont été les choix en littérature en termes de bandes interdites et les résultats obtenus.

La meilleure étude en termes d'efficacité maximale trouvée, soit 23,6 %, utilise une pérovskite dont $E_g > 1,60$ eV, soit 1,63 eV (Kevin A. Bush et al., 2017), et il s'agit d'une cellule tandem monolithique. Pour les 7 études restantes, $1,50 < E_g < 1,61$ eV et les efficacités varient entre

13,4 et 23 %. Notons que les deux extrêmes en efficacité correspondent respectivement aux cellules tandem de Loper et al. et de Chen et al. Or, ce sont des cellules tandem 4-terminaux qui ont sensiblement la même valeur d' E_g soit $\sim 1,54$ eV. De plus, dans la configuration tandem, l'efficacité maximale de chaque sous-cellule est respectivement 7,2% pour le Si, 6,2 % pour la pérovskite et 6,5 % pour le Si, 16,5 % pour la pérovskite. On remarque ainsi que c'est l'efficacité du pérovskite qui affecte grandement l'efficacité maximale de la cellule tandem. Cette constatation met donc l'accent sur l'importance d'optimiser l'efficacité de cette cellule via l'optimisation de ces différentes couches. Toutefois, 3 articles sur 8 suggèrent d'augmenter la bande interdite de la pérovskite afin d'obtenir de meilleures performances. Les auteurs de ces 3 articles obtiennent des efficacités totales non négligeables de 23,6 %, 19,5 % et 18 % (Kevin A. Bush et al., 2017), (Kranz et al., 2015) et (Albrecht et al., 2016).

1.4.5 Configuration tandem optimale

Cela dit, pour l'architecture à 4-terminaux, le défi se trouve principalement dans la fabrication de couches intermédiaires conductrices hautement transparentes dans le visible et le proche infrarouge et le couplage optique des sous-cellules (Bailie et al., 2015), (Kranz et al., 2015), (Loper et al., 2015) et (B. Chen et al., 2016). De plus, il serait nécessaire d'optimiser l'architecture des couches de la cellule pérovskite, comme expliquée plus haut. En effet, les contacts électriques au sommet de la cellule aux pérovskites, de par leur dopage et leur épaisseur, sont responsables d'absorptions parasites et de résistance en série additionnelle (Loper et al., 2015), (Kranz et al., 2015), (Bailie et al., 2015), (Werner et al., 2016). En augmentant l'épaisseur, on augmente la résistance additionnelle de ces électrodes, ainsi que l'absorption parasite. Tandis qu'en diminuant le dopage on diminue l'absorption parasite, mais aussi la conductivité (Kevin A. Bush et al., 2017) et (Kranz et al., 2015) des électrodes transparentes. De plus, dans un interval spectral donné, il sera question aussi d'optimiser l'épaisseur de la couche de pérovskite, car cette dernière influence directement le courant de court-circuit (Loper et al., 2015), (Albrecht et al., 2016), (Kranz et al., 2015), (Mailoa et al., 2015). Aussi, en tenant compte des travaux en littérature, il convient mieux que les couches de pérovskite choisies aient une bande interdite entre 1,60 et 1,85 eV.

1.4.6 Pérovskites sans plomb

Suite aux raisons abordées plus haut, nous avons choisi, dans ce mémoire, de concevoir des cellules tandem PSP/Silicium. Ainsi, en tenant compte des limites théoriques énoncées dans la section précédente et des publications de Zhang et al. et Fu, les pérovskites sans plomb qu'il est viable d'utiliser sont les suivants (Zhang et al., 2018), (Fu, 2019):

1. MASnIBr_2 [$E_g = 1,75 \text{ eV}$ -- $\eta = 5,73\%$]
2. $\text{FASnI}_3 : \text{Br}$ [$E_g = 1,63 \text{ eV}$ -- $\eta = 5,50\%$]
3. CsSnBr_3 [$E_g = 1,75 \text{ eV}$ -- $\eta = 2,17\%$]
4. CsSnIBr_2 [$E_g = 1,63 \text{ eV}$ -- $\eta = 3,00\%$]
5. $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x}$ [$E_g = 1,79 \text{ eV}$ -- $\eta = 2,19\%$]
6. Ag_3BiI_6 [$E_g = 1,83 \text{ eV}$ -- $\eta = 4,30 \%$]
7. Ag_2BiI_5 [$E_g = 1,62 - 1,83 \text{ eV}$ -- $\eta = 1,73 - 2,31\%$]
8. AgBiI_4 [$E_g = 1,86 \text{ eV}$ -- $\eta = 2,1\%$]

Les PSP les plus prometteurs sont MASnIBr_2 , $\text{FASnI}_3 : \text{Br}$ et Ag_3BiI_6 en raison de leurs efficacités au-dessus de 4%. L'on se concentrera donc que sur ces trois matériaux quant à l'investigation des méthodes de synthèse.

Concernant MASnIBr_2 , aucun groupe n'a encore déposé de MASnIBr_2 par méthodes purement physiques. L'on recense par contre, le dépôt de $\text{MASnI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ avec la méthode de dépôt par vapeur assistée en solution (Yokoyama et al., 2016). Lors de la préparation, la quantité de mol de SnI_2 était égale à celle de SnBr_2 . La technique de dépôt par vapeur assistée de solution a consisté à mélanger les précurseurs SnI_2 et SnBr_2 dans une solution et à en déposer par centrifuge sur le substrat. Ensuite, par évaporation thermique, le MAI est déposé. Ainsi, en changeant adéquatement le ratio molaire $\text{SnI}_2 : \text{SnBr}_2$, l'on pourrait idéalement atteindre MASnIBr_2 .

Quant au FASnI₃:Br, il est déposé avec la même méthode que le MASnI_{1,5}Br_{1,5} (Ran et al., 2018). Point important : dans l'article de Lee et al., la couche de FASnI₃ est dopée d'atomes de brome de sorte à augmenter l'énergie de la bande interdite à ~1,63 eV (Lee et al., 2017). Sans dopage l'énergie se situe à ~1,4 eV (Ran et al., 2018). L'ajout de Br dans la matrice de FASnI₃ c'est fait par l'ajout en solution du FABr en plus des précurseurs. Lee et al. utilisent une méthode chimique de dépôt. La quantité de dopants de Br a été ajustée en jouant avec le ratio FAI : FABr dans la solution des précurseurs. En changeant le taux de dépôt du FAI par rapport à celui du FABr, nous pouvons jouer sur le ratio FAI : FABr et idéalement avoir un contrôle sur la composition de la couche. Notons aussi que cet ajout de Br est responsable de l'augmentation de la stabilité de la cellule, lorsqu'elle est soumise au test standard de 1000 h d'illumination à la puissance standardisée. Les auteurs du MASnIBr₂ et du FASnI₃ rapportent que le dopage par le brome des couches pérovskites d'étain augmente drastiquement la stabilité des cellules sous illumination comparativement aux cellules pérovskites au plomb (Yokoyama et al., 2016) et (Lee et al., 2017).

Finalement, concernant Ag₃BiI₆, Turkevych et al. ont réussi à faire un cristal en poudre de la combinaison des deux précurseurs (AgI et BiI₃). Pour obtenir la pérovskite sur le substrat, ils ont dissous ce cristal dans du DMSO et ont ensuite déposé la solution par centrifuge. Il serait intéressant d'essayer la même procédure, mais au lieu de dissoudre dans du DMSO, évaporer le cristal en poudre sous vide.

Cela dit, il est rapporté que les matériaux 3, 4, 6, 7 et 8 ont une meilleure stabilité dans les conditions ambiantes que les matériaux 1 et 2 (I. Turkevych et al., 2017), (Baranwal et al., 2017), (Lu et al., 2018), (Jung et al., 2018). Par exemple, Lu et al. ont fabriqué une cellule AgBiI₄ qui garda son efficacité au-dessus de 96% pendant 1000 h sous humidité relative de 26%. Il serait donc pertinent de prioriser la fabrication des couches de la famille Ag-Bi-I plutôt que celles des deux autres pérovskites. Notons que cette famille a une structure cristalline telle que les octaèdres [AgI₆] et [BiI₆] partagent leurs extrémités et non leurs faces de sorte à former une structure 3D similaire à celle du cristal NaVO₂, nommée rudorffite, voir Figure 1.29.

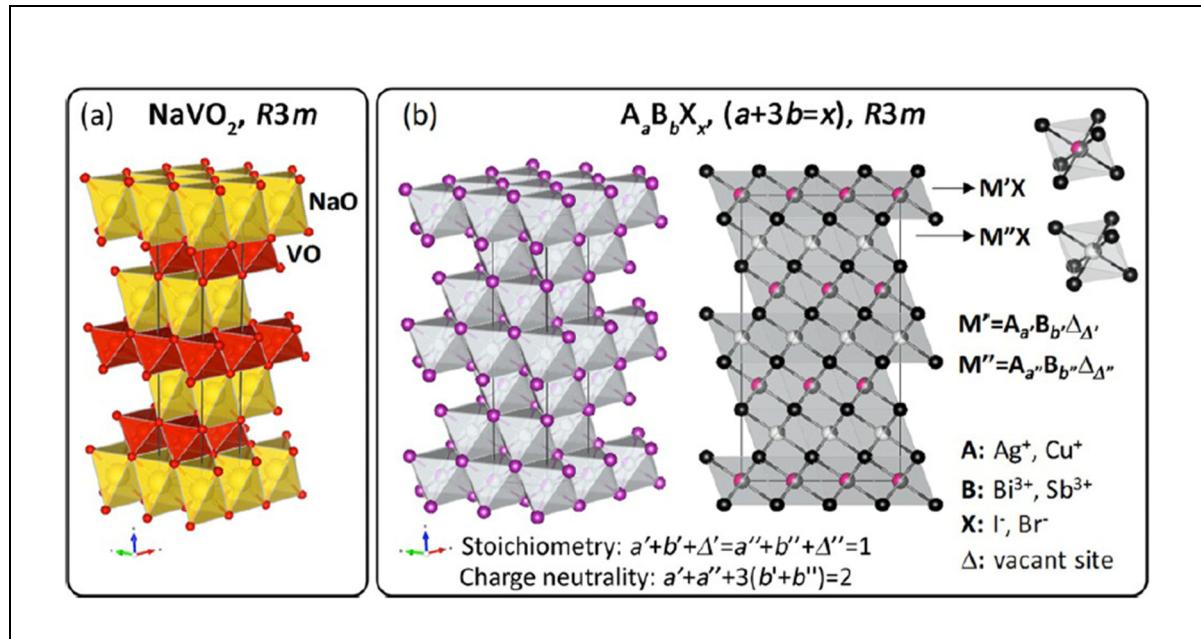


Figure 1.29 Structure cristalline du complexe Ag-Bi-I

Tirée de I. Turkevych et al. (2017, p. 3755)

Pour la composition AgBiI_4 , il semble que plusieurs phases soient possibles (Mashadieva, Aliev, Shevelkov, & Babanly, 2013), (I. Turkevych et al., 2017), voir Figure 1.30.

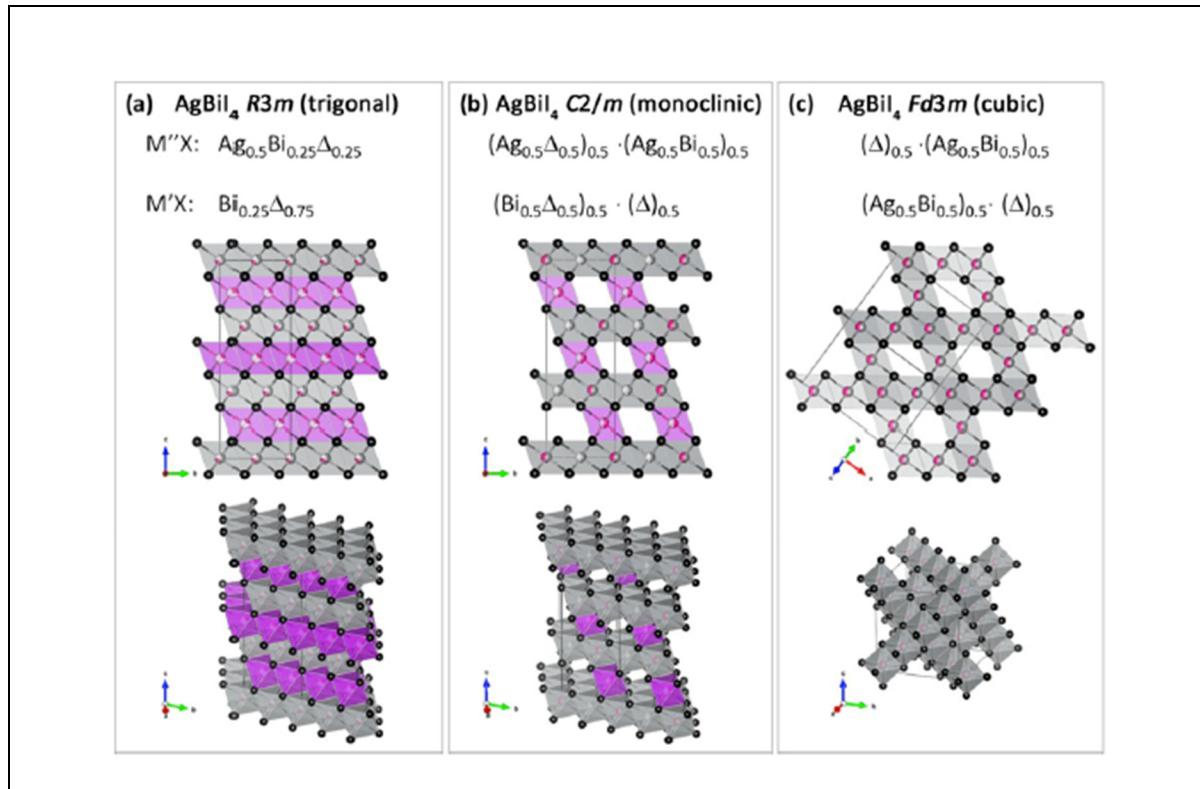


Figure 1.30 Structures cristallines possibles pour AgBiI_4
Tirée de I. Turkevych et al. (2017, p. 3756)

On remarque en littérature que les compositions riches en AgI tendent vers la phase trigonal, tandis que celles riches en BiI_3 tendent vers la phase cubique (Mashadieva et al., 2013), (I. Turkevych et al., 2017). Par souci de simplicité les couches de la famille Ag-Bi-I seront abrégées couches AB.

Pour les raisons mentionnées plus haut, tout au long de ce mémoire, les couches minces absorbantes fabriquées seront de la famille Ag-Bi-I . Nous abordons, dans le prochain chapitre, la méthodologie de fabrication et de caractérisation de ces couches minces et des cellules solaires ainsi produites.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, il sera question de détailler la méthodologie de fabrication et caractérisation des couches minces Ag-Bi-I ainsi que des cellules fabriquées. Il est décomposé en deux sections. La première section présente la fabrication des cellules solaires Ag-Bi-I, en détaillant la synthèse thermique des couches absorbantes et le dépôt des couches collectrices de trous (HTM) et d'électrons (ETL), des électrodes métalliques et de la couche tampon (BL) des cellules Ag-Bi-I. La deuxième section présente toutes les techniques utilisées pour caractériser les couches absorbantes et les cellules Ag-Bi-I.

2.1 Fabrication des cellules Ag-Bi-I

Dans cette section, il est d'abord présenté la méthodologie de synthèse des couches absorbantes Ag-Bi-I usantes de l'évaporation thermique et du recuit thermique. Ensuite, on y présente la méthodologie de dépôts des couches HTM, ETL, BL et des électrodes métalliques.

2.1.1 Évaporation thermique des couches Ag-Bi-I

Le dépôt des couches AB a été réalisé avec l'évaporateur thermique Mbraun GB-MB-EVA, voir Figure 2.1. Le dépôt par évaporation thermique consiste à déposer des matériaux dans des creusets qui sont ensuite insérés dans l'enceinte de l'évaporateur utilisé, voir la Figure 2.2. Cette enceinte est mise sous vide ($\sim 10^{-6}$ mbar) et les creusets sont chauffés jusqu'à atteinte de la température de sublimation ou liquéfaction du matériau. Une fois cette température atteinte, les obturateurs seront ouverts et le matériau se déposera progressivement sur le substrat utilisé. Les épaisseurs (en kÅ) et les taux d'évaporation (en $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$) des matériaux évaporés sont lus par des capteurs (quartz, fréquences de 5 MHz à 6 MHz) proches des sources thermiques et par le capteur proche du substrat, voir Figure 2.2.

Deux modes d'évaporation peuvent être utilisés : la méthode séquentielle et la co-évaporation. Lors de la méthode séquentielle, les matériaux sont évaporés l'un après l'autre tandis que lors de la co-évaporation, ceux-ci sont évaporés en même temps. Tout au long de ce rapport, les couches AB déposées par évaporation séquentielle seront notées S et celles par co-évaporation sont notées C.



Figure 2.1 Évaporateur Mbraun GB-MB-EVA

Pour évaporer AgI et BiI₃, chacune des poudres est déposée dans un creuset en céramique, voir la Figure 2.2, est chauffée pendant environ 25 min, de la température ambiante à 100 °C (T_{idle}) avec respectivement un taux de chauffage de 15 °C/min et 3,6 °C/min. Afin d'uniformiser la température et de purifier les deux précurseurs, T_{idle} est maintenu pendant 5 min (t_{idle}). Enfin, les creusets sont chauffés à la température de sublimation (T_s) respective de 390 °C et de 120 °C pour AgI et BiI₃.

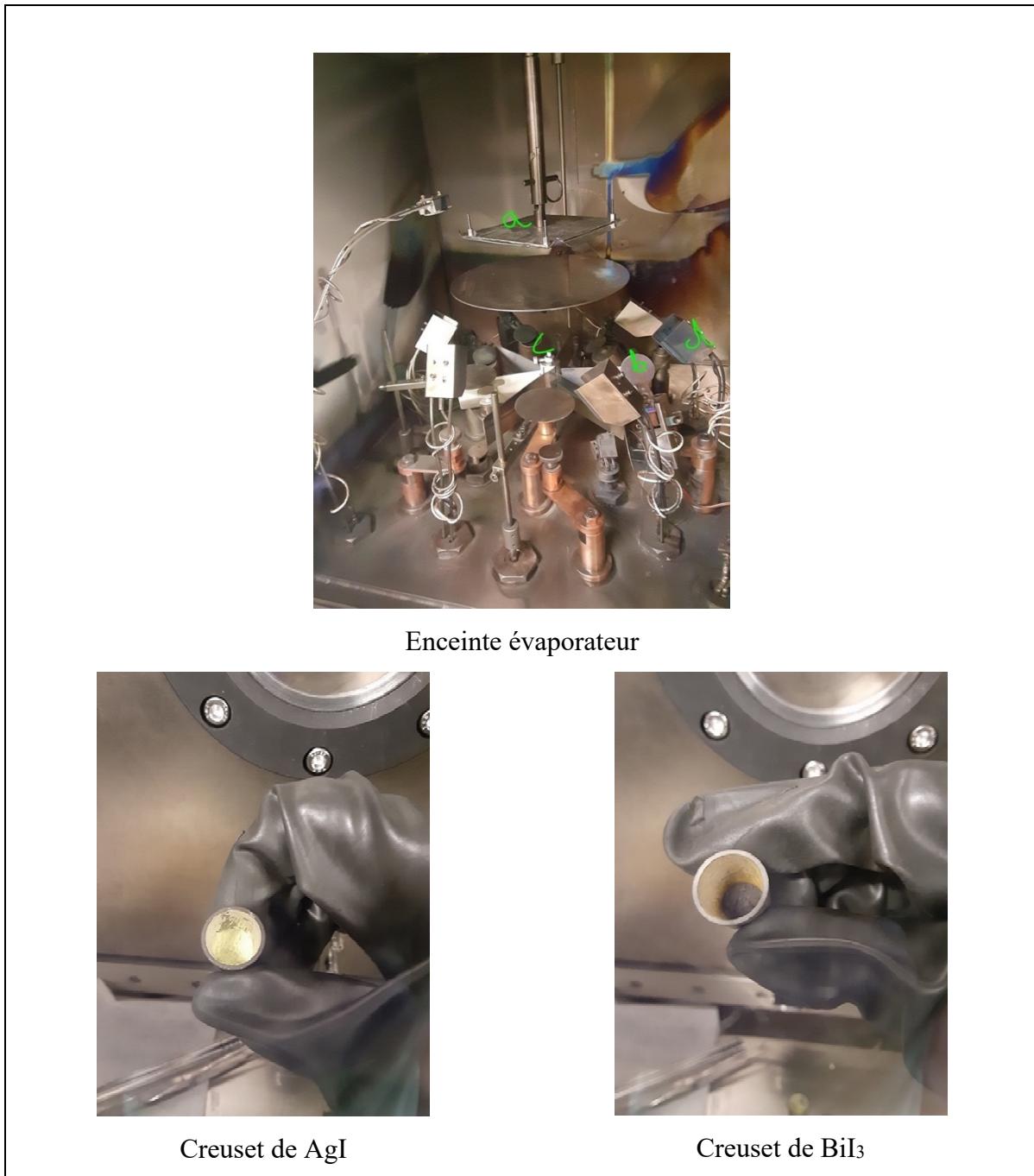


Figure 2.2 Enceinte d'évaporation et creusets. Les lettres a, b, c, d désignent respectivement le port-échantillon, les obturateurs, les sources thermiques et les capteurs

Au début du projet, nous nous étions concentrés sur les taux d'évaporation afin de contrôler les proportions des couches AB. Cependant, nous nous sommes aperçus que le taux d'évaporation de BiI_3 est très instable. Par exemple, si on le fixe à $0,3 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$, il variera en moyenne entre $0,14$ et $0,34 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ tout dépendamment du type de contrôle de l'évaporateur (manuel ou automatique). Cette variation du taux d'évaporation est due en grande partie à l'instabilité de la température des sources thermiques. Pour cette raison, il est invalide de se fier aux taux d'évaporation pour déterminer les proportions exactes des couches AB. Par contre, il s'est avéré plus exact d'utiliser la lecture des épaisseurs pour atteindre ce but. Nous démontrons plus bas, les étapes suivis pour déterminer correctement l'épaisseur des couches AB. Toutefois, afin de favoriser la formation d'une structure cristalline compacte, les premiers 10-15 nm sont déposés avec des taux respectifs de $0,2$ et $0,3 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ pour AgI et BiI_3 . Ainsi, si l'on souhaite par exemple une proportion de 2:1 ($\text{AgI}:\text{BiI}_3$), le ratio des épaisseurs finales des capteurs doit être tel que $\frac{x_{\text{BiI}_3}}{x_{\text{AgI}}} \simeq 1,2315$, où x_i est l'épaisseur du matériau i évaporé.

Cela étant dit, une fois les couches AB déposées, les échantillons sont recuits à une température de recuit T_R (de 150 à 180 °C), pour un temps de recuit t_R (de 7 à 75 min) et dans différentes conditions (conditions contrôlées sous N_2 , conditions ambiantes, conditions semi-contrôlées sous N_2). Dans le chapitre 3, nous présenterons l'effet de T_R , t_R et de l'environnement de recuit sur la cristallinité des échantillons en fonction du mode d'évaporation thermique.

2.1.2 Dépôt des couches HTM, ETL et Ag

Afin d'y déposer l'HTM, les substrats d'ITO sont nettoyés pendant 10 min par bain ultrason avec le détergent sans sulfate. Ensuite, ils sont rincés à l'eau et plongés dans un bain ultrason à l'acétone pour 10 minutes avant d'être transférés dans un bain ultrason à l'isopropanol pour 10 autres minutes. Finalement, ils sont séchés par un jet d'azote et nettoyé par plasma d'oxygène ou par UV-Ozone pendant 10 min. Ensuite, une couche mince de PP est déposé sur les substrats d'ITO, par la méthode centrifuge. Pour ce faire, on filtre la solution CLEVIOS™ P VP AI 4083 avec un filtre PTFE 0,45 µm. Ensuite, 40 µl est déposée sur les substrats et on

actionne la centrifuge pour 4000 rpm pendant 1 min. Finalement, les substrats sont recuits à 150 °C pendant 20 min, afin d'évaporer l'eau et de favoriser la formation de la couche mince de PP. La prochaine étape est le dépôt de la couche active AB.

Cela dit, après le dépôt et recuit des couches AB, 50 μ l à 60 μ l d'une solution de 10 mg/ml ou \sim 4 mg/ml de PCBM-chlorobenzène anhydre (98%, Sigma Aldrich) est déposée par centrifuge à une vitesse de rotation est 2000 rpm pendant 40 secondes. Cela étant dit, la solution de PCBM-chlorobenzène a été préalablement mélangée à 400 rpm, à 60 °C, pendant \sim 1h30. Après le dépôt de PCBM, 60 μ l à 120 μ l d'une solution de 1 mg/ml de BCP-méthanol est déposée par centrifuge à 5000 rpm pendant 30 s. Les échantillons BCP/PCBM/AB/PP/ITO sont finalement transférés dans l'évaporateur thermique pour le dépôt d'environ \sim 100 nm d'argent.

2.2 Techniques de caractérisation

Dans cette section, il sera question de présenter les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer l'épaisseur, les proportions, la morphologie de surface, la cristallinité, le coefficient d'absorption, la bande interdite, les bandes de valences et de conduction, et la mobilité (trous et électrons) des couches Ag-Bi-I (couches AB).

2.2.1 Mesure précise des épaisseurs

L'objectif de cette étape est de calibrer les capteurs de l'évaporateur afin de précisément contrôler les proportions atomiques au sein de la couche AB. Trois paramètres sont importants pour la correcte lecture de l'épaisseur des capteurs, soient le tooling factor (TF), la densité du matériau et le Z-factor. La densité des précurseurs est connue, mais pas le Z-factor, car celui-ci est paramètre plutôt rare. Cependant, si l'évaporation se produit alors que le temps de vie du capteur est \geq 90%, l'erreur l'épaisseur par rapport à l'erreur sur le Z-factor est très négligeable, voir Figure 2.3 qui est tirée du site de la compagnie Kurt J. Lesker (<https://www.lesker.com>).

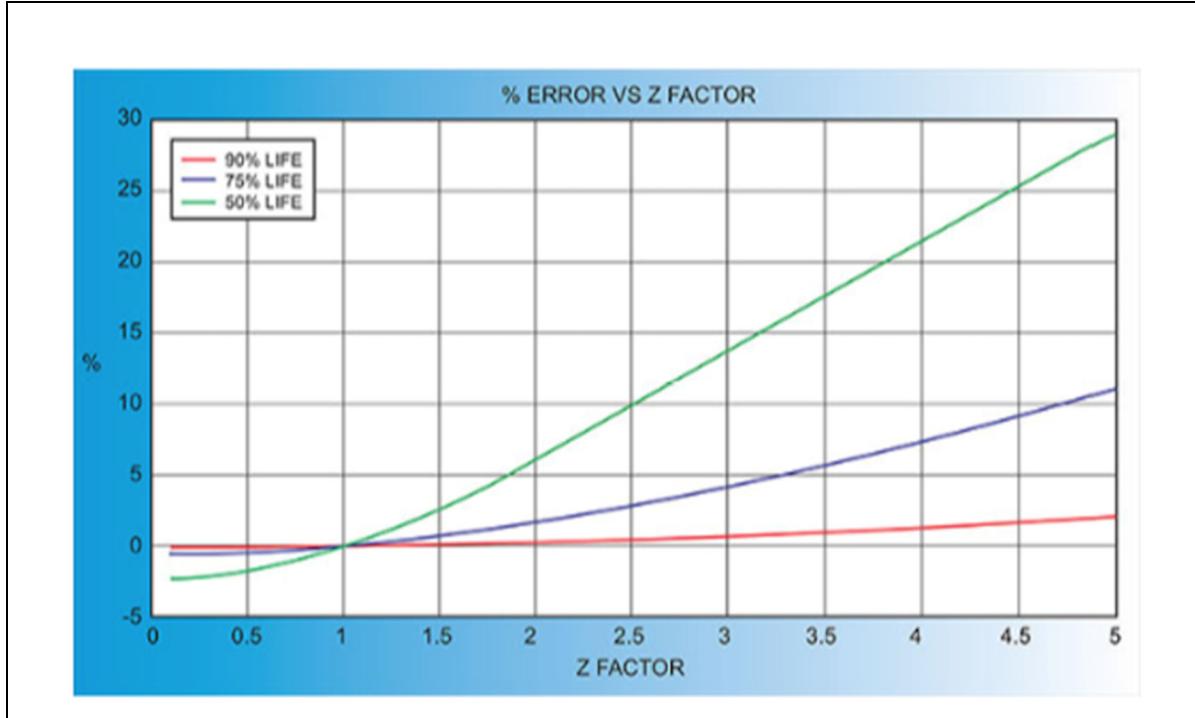


Figure 2.3 Erreur sur l'épaisseur en fonction de l'erreur sur le z-factor, en fonction du temps de vie du capteur

Tirée du site de la compagnie Kurt J. Lesker (<https://www.lesker.com>)
(consulté en mois de janvier 2021)

On peut extrapoler à partir de cette figure que l'erreur sur l'épaisseur restera tout autant négligeable si le temps de vie $\geq 85\%$. Ainsi, tout au long des expériences, nous considérons un Z-factor de 1 pour les deux précurseurs et changions fréquemment les capteurs selon la condition citée. Quant au tooling factor, nous l'avons déterminé en suivant la procédure mise en place par le postdoctorant Jean-Yves Simon. Cette procédure consiste à changer le paramètre TF et à mesurer, à l'aide d'un profilomètre, l'épaisseur des échantillons associés, afin de trouver le TF pour lequel l'épaisseur affichée par le capteur est égale à la mesure du profilomètre. Dans notre cas on a utilisé le profilomètre Ambios XP – 200, voir Figure 2.5.

Pour ce faire, on définit le coefficient factor (CF) tel que :

$$CF_i = \frac{\text{epaisseur mesurée}_i}{\text{epaisseur capteur}} \quad (2.1)$$

de sorte que :

$$TF_{i+1} = TF_i * CF_i \quad (2.2)$$

où l'indice i désigne l'itération dans laquelle on se trouve. Plus on fait d'itérations et plus précise sera la valeur de TF . Le nombre d'itérations se traduit aussi en nombre de points, de sorte qu'il soit possible de tracer CF_i en fonction de TF_i , afin de rapidement identifier la valeur de TF_i pour laquelle $CF_i = 1$, voir figure suivante.

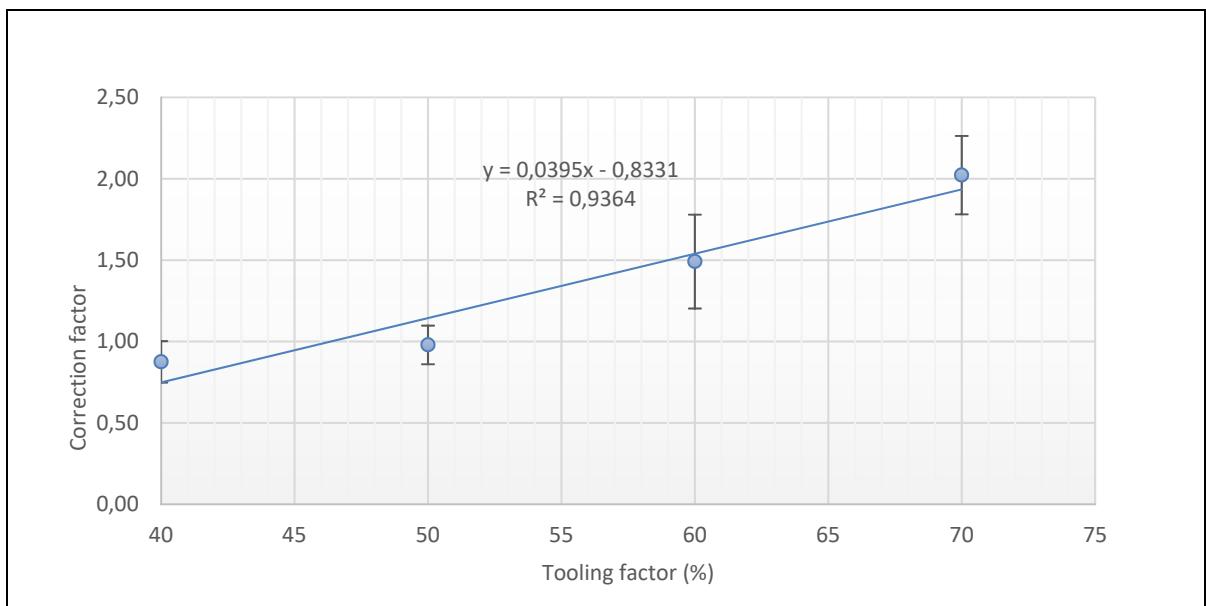


Figure 2.4 Calibration du tooling factor du capteur de BiI_3

Ainsi, selon la figure suivante, nous obtenions que, pour BiI_3 , $TF_{idéale} \approx 47\%$. Remarquons que les barres d'erreurs du point à 50% sont à l'extérieur de la droite et nous attribuons cet écart à des erreurs de manipulations et non aux erreurs de l'appareil. Notons que pour AgI , dès la première itération, $TF_{ideale} = 100\%$.



Figure 2.5 Profilomètre mécanique Ambios XP-200

2.2.2 Proportions atomiques et morphologie

À l'aide de la technique de caractérisation EDX (Energy-dispersive X-rays Spectroscopy), il est possible d'identifier les atomes et de déterminer leurs proportions au sein d'une couche. La technique utilise un faisceau d'électrons concentré à la surface de l'échantillon afin de générer un spectre de rayons X.

L'énergie des rayons X sortants est propre aux atomes présents dans l'échantillon. Cette méthode nécessite cependant que l'échantillon soit conducteur et que la surface soit polie, afin d'éviter la déviation des rayons X émis en direction du détecteur. Nous avons donc utilisé le microscope électronique de modèle Hitachi TM3000 présenté à la Figure 2.6, ainsi que le logiciel de quantification QUANTAX 70 pour identifier et quantifier les proportions atomiques des couches synthétisées.



Figure 2.6 Microscope TM3000

L'erreur relative de quantification de l'instrument telle que mentionnée par le fabricant est de 3 à 5%. Pour améliorer la précision de l'appareil, le fabricant recommande d'utiliser les proportions normalisées et non les valeurs absolues des pourcentages massiques. L'instrument TM3000 permet également de voir la morphologie à la surface des échantillons (remplissage des couches et joints des grains), cependant avec le TM3000 il a été impossible d'observer la morphologie des couches AB avec la précision souhaitée. Nous avons donc utilisé le microscope électronique de modèle S3600-N Hitachi pour atteindre cet objectif. Notons qu'avec cet instrument nous avons aussi performé des analyses EDX, pour lesquelles l'erreur absolue se situait autour de 1%.

Nous avons aussi étudié la morphologie de surface avec le microscope à force atomique (AFM) de modèle VistaScope de la compagnie MolecularVista, voir Figure 2.7 tirée du site de la compagnie MolecularVista (<https://molecularvista.com>). Le principe de fonctionnement de l'AFM s'apparente à celui d'un profilomètre capable d'imager la topographie de surface et la

force d'interaction en mesurant les déviations de la pointe. Il est ainsi possible d'obtenir plusieurs paramètres propres à la couche, dont la rugosité d'un échantillon, l'épaisseur, etc...

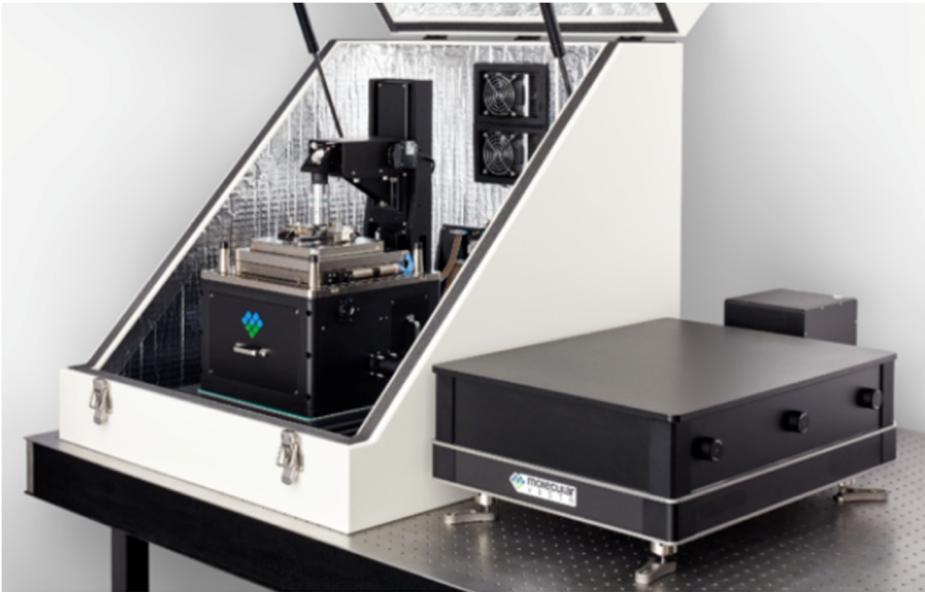


Figure 2.7 AFM VistaScope
Tirée du site de la compagnie MolecularVista (<https://molecularvista.com>)
(consulté au mois de juin 2021)

2.2.3 Cristallinité

L'analyse de cristallinité des couches se fait avec la technique de diffraction à rayons X. Cette technique permet entre autres de sonder le type d'organisation cristallographique de la matière, de déterminer les compositions chimiques, de déterminer les paramètres cristallographiques et de déterminer la taille moyenne d'une cristallite. La méthode XRD (x-rays diffraction) utilise un faisceau de rayons X focalisé sur une surface à angle incidence donné, voir Figure 2.8.

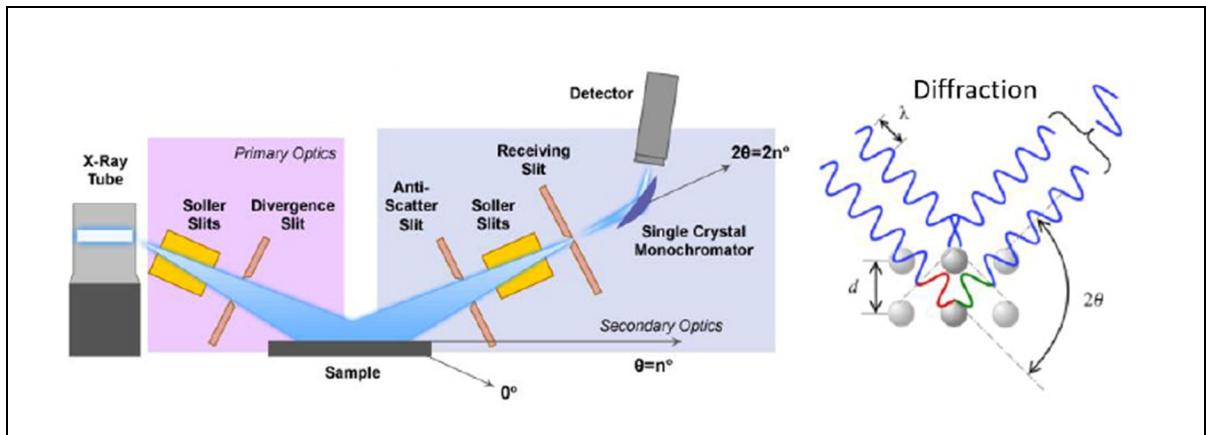


Figure 2.8 Illustration technique XRD et composantes
Tirée de Abdussamad Abbas (2017, p. 51)

Si l'échantillon comporte un ordre local ou étendu, il aura une interférence constructive entre deux rayons incidents identiques et donc une réflexion maximale, si la condition de Bragg suivante est respectée :

$$n\lambda = 2ds\sin\theta \quad (2.3)$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est la distance entre deux plans cristallographiques et θ est la moitié de l'angle entre la source et le détecteur. L'instrument utilisé lors des mesures était l'XRD Bruker D8 advance, voir Figure 2.9 tirée du site de la compagnie Bruker (<https://www.bruker.com>).

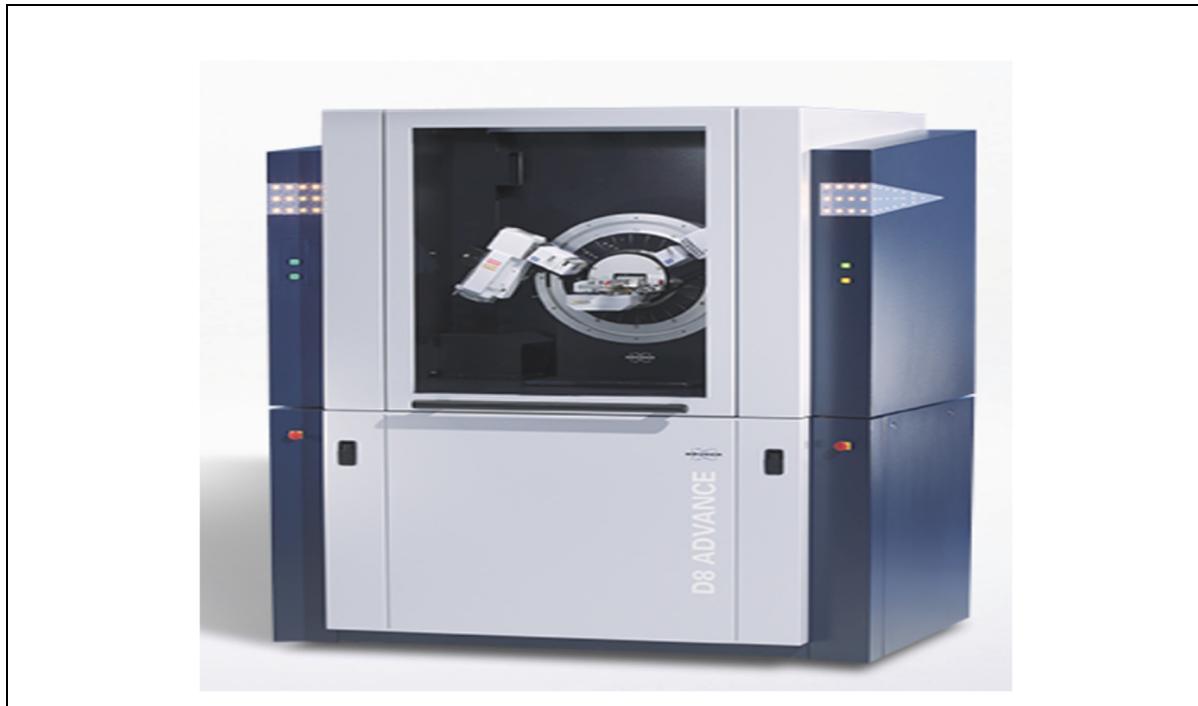


Figure 2.9 Instrument de XRD Bruker D8 advance
Tirée du site de la compagnie Bruker (<https://www.bruker.com>)
(consulté au mois de juin 2021)

2.2.4 Absorbance, coefficient d'absorption et bande interdite

L'absorbance peut-être facilement obtenue en utilisant un spectromètre allant du proche infrarouge à l'ultraviolet (1000 à 300 nm). Ainsi, nous avons utilisé le spectromètre Perkin Elmer Lambda 750 pour atteindre cet objectif, voir Figure 2.10 tirée du site Nanoqam (<http://www.nanoqam.ca>).

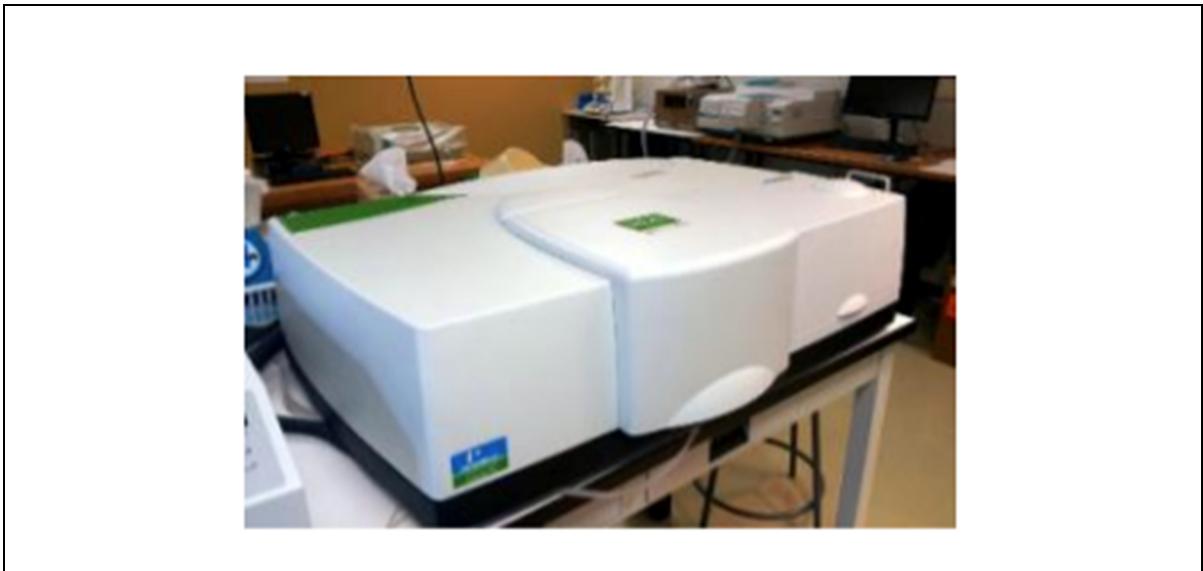


Figure 2.10 Spectromètre UV-visible-infrarouge Perkin Elmer Lambda 750
Tirée de site Nanoqam (<http://www.nanoqam.ca>)
(consulté au mois de juin 2021)

Comme nous avons vu dans le chapitre 1, la matière absorbe l'énergie de la lumière en fonction de l'épaisseur de matériau et de son coefficient d'absorption. Ainsi, à partir de l'absorbance d'un matériau, il est possible d'obtenir son coefficient d'absorption et l'énergie de sa bande interdite. En effet, en combinant les équations $T = \frac{T_0}{I_0}$ et $A = -\log_{10} T$ et l'équation (1.2), on obtient que :

$$A = -\log_{10}(e^{-\alpha x}) \Rightarrow \alpha = \frac{A}{x \log_{10}(e)} \quad (2.4)$$

En outre, d'après l'hypothèse de Tauc, l'absorption d'un matériau est reliée à l'énergie de la bande interdite par l'équation suivante (Makuła, Pacia, & Macyk, 2018) :

$$(\alpha * h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_g) \quad (2.5)$$

où B est une constante et $\gamma = \frac{1}{2}$ ou 2 lorsque respectivement la bande interdite est directe ou indirecte. Ainsi, lorsque $(\alpha * h\nu)^{1/\gamma} = 0 \Rightarrow h\nu = E_g$. La figure suivante présente l'absorbance et $(\alpha * h\nu)^{1/\gamma}$ en fonction de $h\nu$ pour Ag_2BiI_5 ($\text{R}3\text{m}$) et AgBiI_7 ($\text{Fd}3\text{m}$). On remarque que pour obtenir E_g , il faut effectuer la prolongation de la partie linéaire abrupte sur l'axe des énergies.

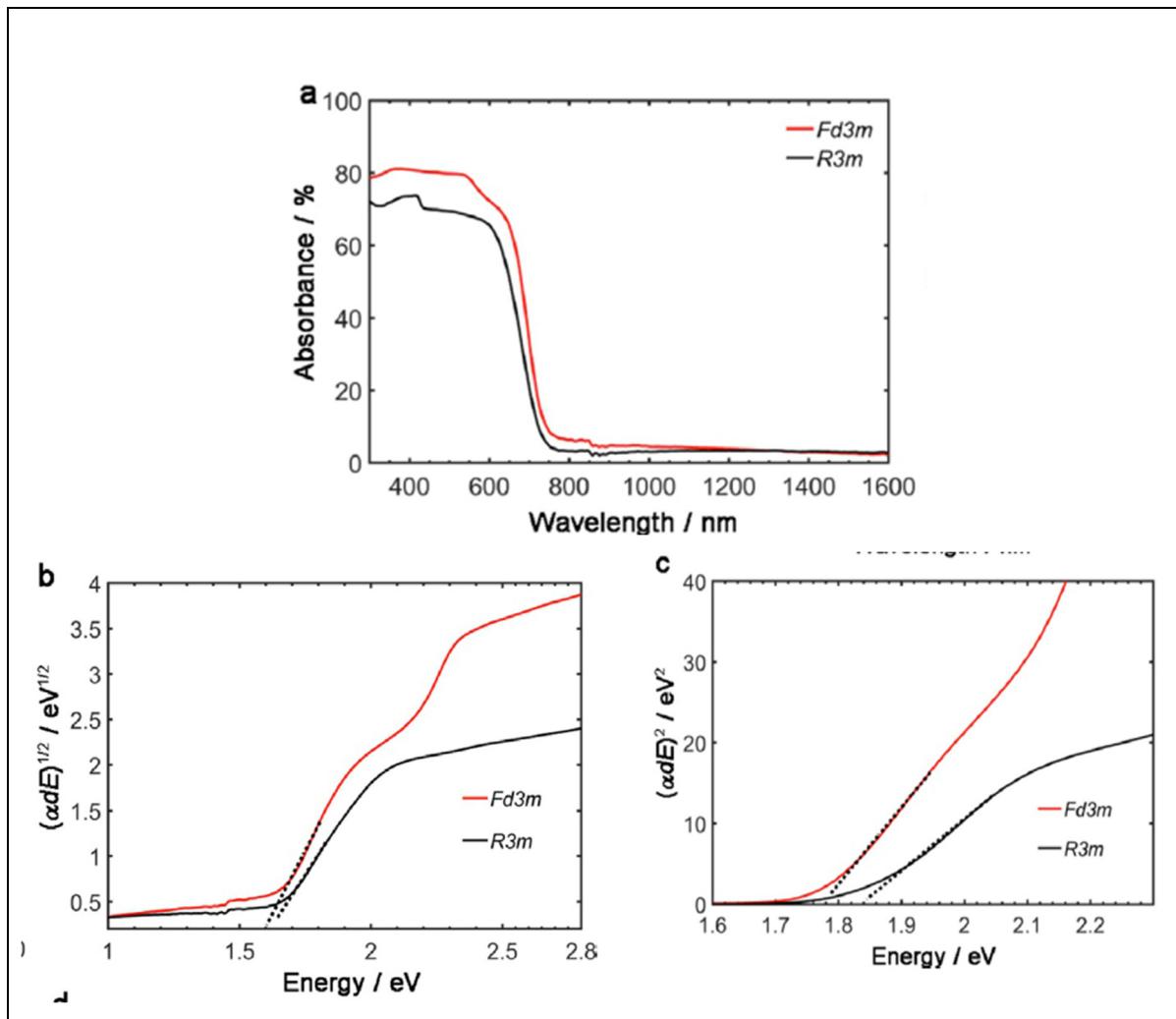


Figure 2.11 Spectres d'absorbances et diagrammes de Tauc
Tirée de Zhu et al. (2017, p. 2594)

Notons cependant que l'équation (2.5) s'applique lorsque l'absorption pour des énergies plus basses que la bande interdite est négligeable. Cela n'est pas le cas lorsqu'il y a des états à

l'intérieur de la bande interdite. Ces états peuvent être introduits par des défauts, des états d'interfaces et par le dopage du matériau (Makuła et al., 2018). Dans ces cas, il se produit une déviation de l'absorbance et donc une estimation erronée de E_g . Une approche plus adaptée consiste donc à tracer une droite à la base du graphique et la faire joindre à la prolongation originale, comme à la figure suivante.

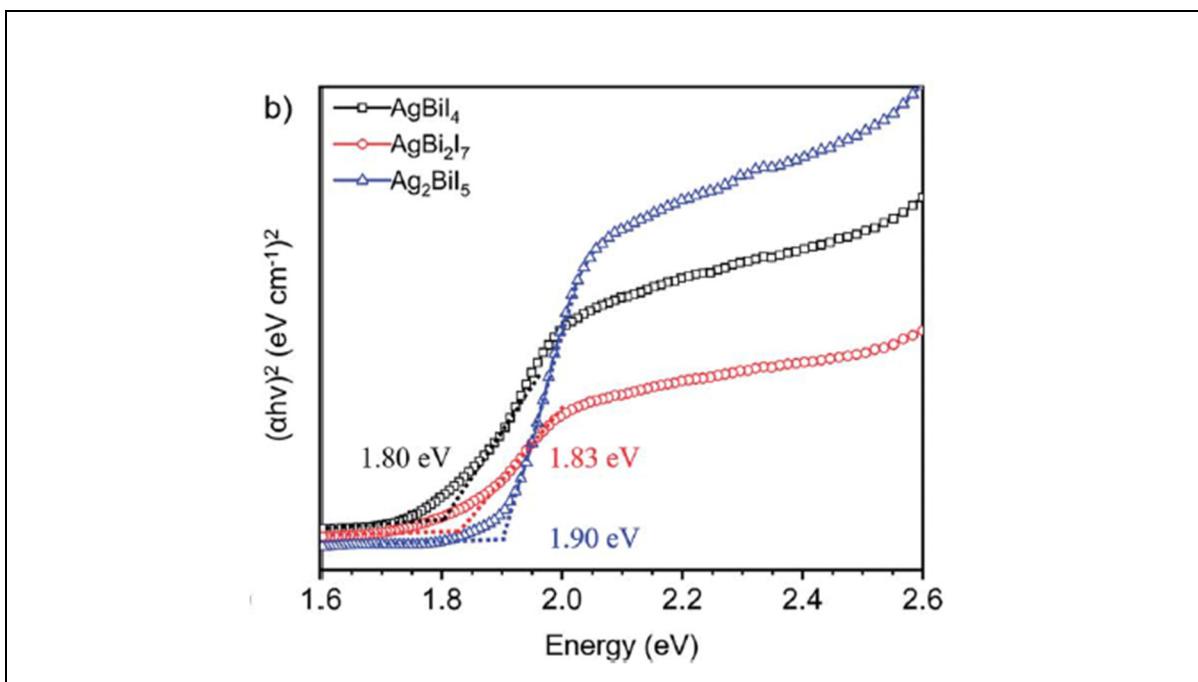


Figure 2.12 Diagram de Tauc pour bande directe des couches Ag_2BiI_5 , AgBi_2I_7 et AgBiI_4
Tirée de Khazaee et al. (2019, p. 2101)

Le point d'intersection des deux droites désignera un estimateur plus réaliste de E_g , lequel sera plus grand que celui estimé avec l'approche classique.

2.2.5 Bandes de valence et de conduction

Afin de mesurer la bande de valence des couches AB, nous avons utilisé un AC-2 PESA de la compagnie Hitachi, voir Figure 2.13. Cet instrument utilise la technique de spectroscopie photoélectronique dans l'air (PESA) pour mesurer la bande de valence d'un semi-conducteur.



Figure 2.13 Spectromètre photoélectron Riken AC-2.
Tirée du site de l’Université de Stanford (<https://snsf.stanford.edu>)
(consulté au mois de juin 2021)

Dans cette méthode, on bombarde la surface d’un échantillon d’une radiation ultraviolette dont on augmente graduellement l’énergie $h\nu$ tout en collectant les électrons émis par la surface. En faisant le ratio du nombre d’électrons collectés sur le nombre de photons envoyés, on obtient l’efficacité quantique photo-électrique (Y). En traçant Y en fonction $h\nu$, on remarque qu’après une certaine valeur de $h\nu_v$, Y croît linéairement. Cette valeur $h\nu_v$ correspond donc à l’énergie de valence, du semi-conducteur. Il s’agit aussi de l’énergie d’ionisation du semi-conducteur, voir Figure 2.14 tirée du site de l’Université de Stanford (<https://snsf.stanford.edu>).

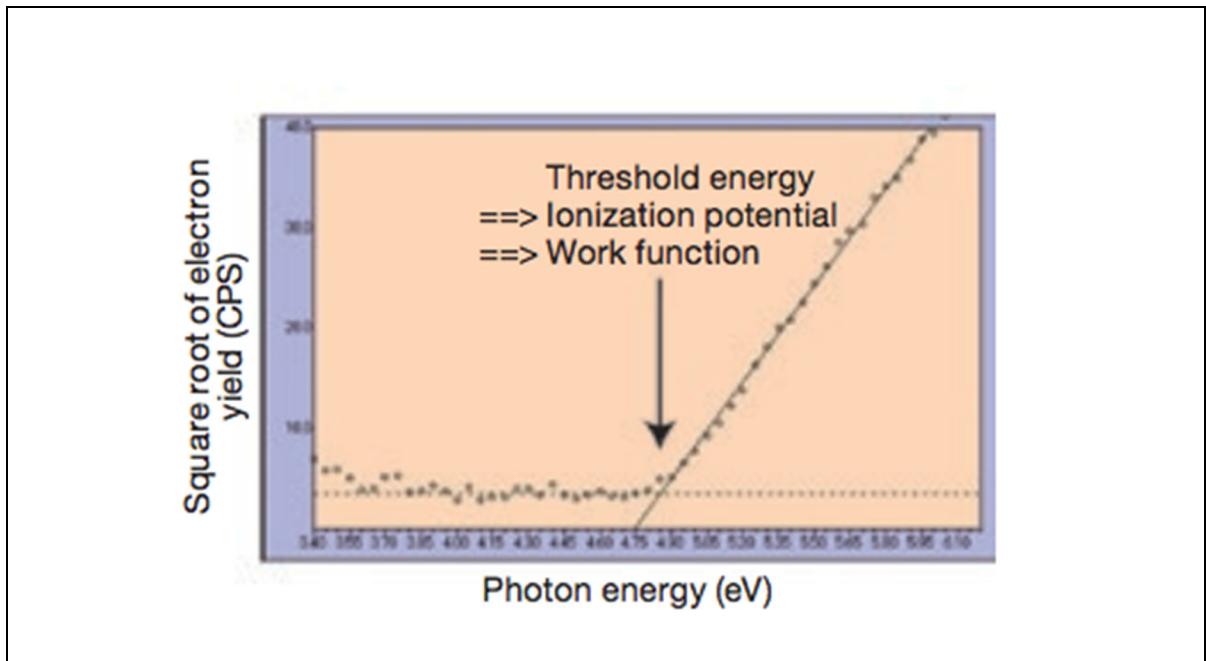


Figure 2.14 Méthode PESA : Variation des photoélectrons en fonction de l'énergie incidente
Tirée du site de l'Université de Stanford (<https://snsf.stanford.edu>)
(consulté au mois de juin 2021)

Pour déterminer l'énergie de conduction, il suffit d'ajouter à l'énergie de valence la bande interdite obtenue via la méthode de Tauc améliorée.

2.2.6 Mobilité

La section-ci détaille d'abord la technique utilisée pour déterminer la mobilité des trous et des électrons pour les couches AB. Elle termine, ensuite, par la description détaillée de la méthodologie de fabrication des échantillons des mesures de mobilité.

2.2.6.1 Technique SCLC

Afin de déterminer la mobilité des trous et des électrons, on peut utiliser la technique du courant limité par la charge d'espace (SCLC) qui se base sur le courant sans illumination en fonction du voltage appliquée aux bornes du matériau. Pour introduire une charge d'espace, on met en contact un semi-conducteur et un métal de sorte à créer un contact ohmique. Ainsi, pour un semi-conducteur peu dopé ou intrinsèque, dont l'épaisseur L est au moins inférieure à deux fois la longueur de Debye L_D (voir équation (2.7)) et pour lequel la conduction est assurée par un seul type de charges, la densité de courant de dérive J_2 en haute tension est limitée par la charge d'espace de sorte que J_2 est décrit par la loi de Mott-Gurney (Rohr, Kirchartz, & Nelson, 2017) :

$$J_2 = \frac{9 \mu \epsilon_0 \epsilon_r V^2}{8 L^3} \quad (2.6)$$

où ϵ_r est la permittivité relative du semi-conducteur et ϵ_0 est la permittivité du vide. On définit L_D comme étant la largeur de la zone de charge d'espace (Rohr et al., 2017) où :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{q^2 n}} \quad (2.7)$$

avec $n = n_i$ étant la densité intrinsèque des charges dans le semi-conducteur. En effet, sous tension, le courant traversant le matériau suit d'abord un régime linéaire, puis un régime quadratique, voir Figure 2.16. Dans la majorité des cas, le régime linéaire est aussi limité par la charge d'espace et non par la conductivité du matériau (Rohr et al., 2017). Ainsi, la densité de courant J_1 en basse tension s'obtient en considérant le courant de diffusion (Le Corre et al., 2021) de la charge d'espace, de sorte que :

$$J_1 = \frac{4\pi^2 \mu kT \epsilon_0 \epsilon_r V}{q L^3} \quad (2.8)$$

En d'autres termes, la zone linéaire en basse ne correspond pas à un courant ohmique contrairement à ce qu'on pourrait penser (Duijnsteet et al., 2020; Le Corre et al., 2021; Rohr et al., 2017). Ainsi, en considérant l'équation (2.6) et (2.8), la tension limite V_X faisant la liaison entre la zone linéaire et la zone quadratique est donnée par l'équation suivante (Rohr et al., 2017) :

$$V_X = \frac{32\pi^2 kT}{9q} \sim 0,9|_{T=T_{amb}} \text{ V} \quad (2.9)$$

On remarque que V_X est indépendante de l'épaisseur du matériau. Cependant, V_X dépend du dopage du semi-conducteur, car elle est dérivée pour un matériau intrinsèque ou peu dopé de sorte qu'à température ambiante, si le régime linéaire est observé au-delà de 0,9 V et que J_1 suit une dépendance $\frac{1}{L}$ plutôt que $\frac{1}{L^3}$, alors J_1 est :

$$J_1 = \frac{q\mu NV}{L} \quad (2.10)$$

avec N la concentration des porteurs majoritaires. À partir de la mobilité calculée avec l'équation (2.10) l'on peut estimer la densité de charges N . La figure suivante présente les limites d'applicabilité des équations (2.6) et (2.10) en tenant compte du dopage et de l'épaisseur de la couche.

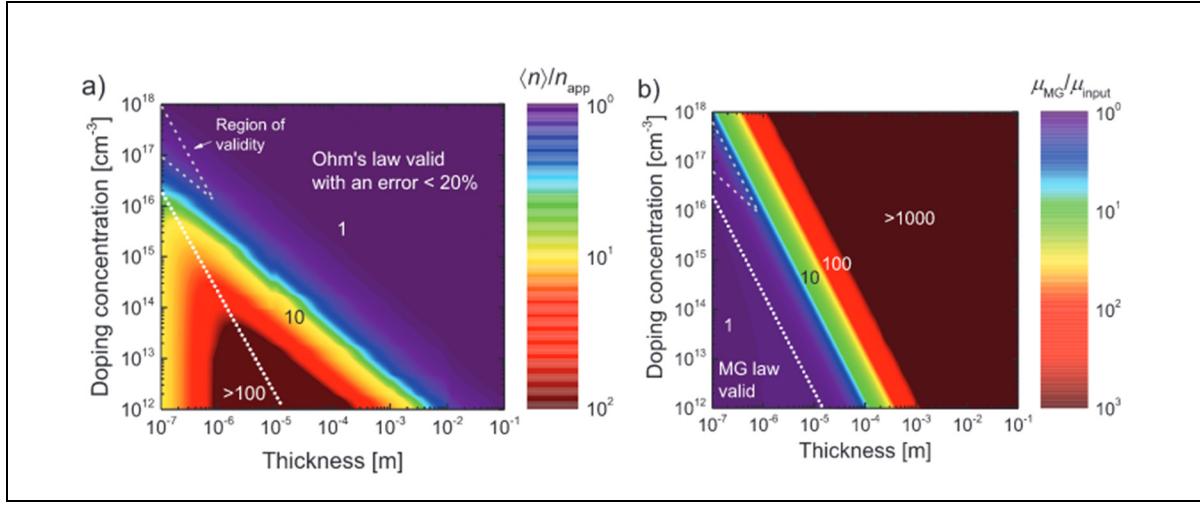


Figure 2.15 Régions de validité de la loi d'ohm et de la loi de Mott-Gurney, en fonction du dopage du matériau et l'épaisseur de celui-ci

Tirée de Rohr et al. (2017, p. 7)

La Figure 2.15a) présente le rapport entre la densité des charges réelles prise des calculs numériques $\langle n \rangle$ et la densité de charges déterminée avec l'équation (2.10) n_{app} en fonction du dopage du matériau et de l'épaisseur de celui-ci (Rohr et al., 2017). La région triangulaire désigne la région de validité à la fois de la loi de Mott-Gurney et de la loi d'Ohm. Quant à la Figure 2.15b), elle présente le ratio de la mobilité obtenu à partir de l'équation (2.6) par rapport à la mobilité utilisée lors des simulations numériques.

La figure ci-dessous présente la dépendance de la densité de courant en fonction de la tension sous une échelle log-log en considérant les pièges au sein d'un matériau. On remarque lorsque le semi-conducteur comporte des pièges à charges ou des défauts, la courbe de courant présente un troisième type de dépendance (zone 3) où l'exposant > 2 . Ainsi, la zone 2 représente le courant limité par la charge d'espace en présence de pièges, la zone 3 est le courant limité par les pièges et la zone 4 est le courant limité exclusivement par la charge d'espace. Ainsi, la mobilité déterminée à partir de la zone 2 est une mobilité en présence de pièges. Ainsi, elle ne correspond pas à la valeur réelle, mais un estimé minimum. Pour obtenir la réelle mobilité, il est donc nécessaire de dépasser la zone 3, de sorte que la mobilité est calculée à l'absence des pièges.

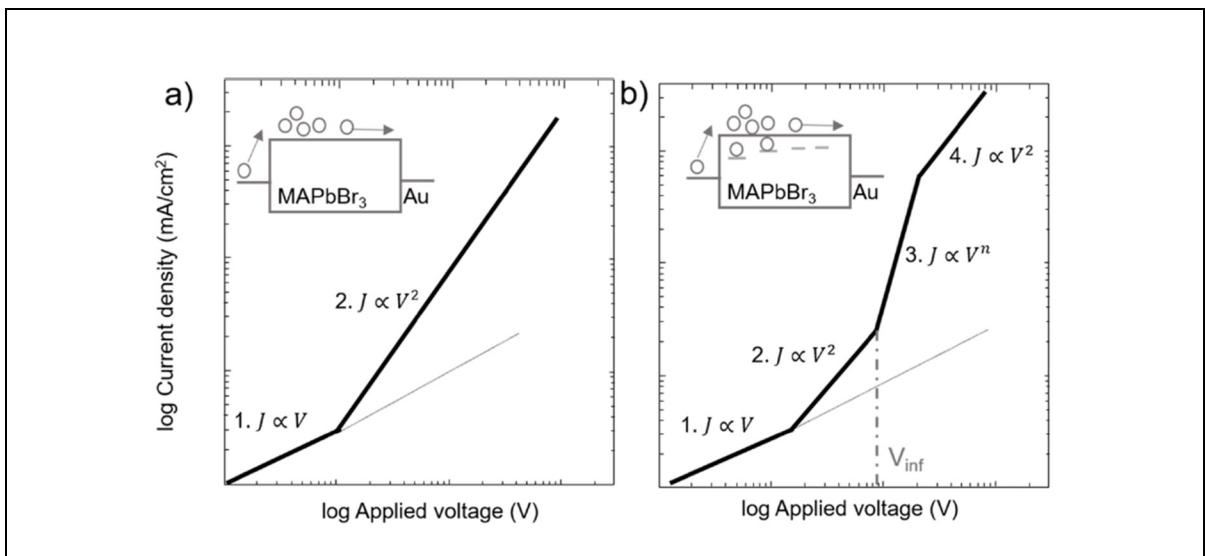


Figure 2.16 Régimes limités par la charge d'espace
Tirée de Duijnsteet al. (2020, p. 377)

Dans la pratique, non seulement les pièges influenceront le courant, mais le mouvement des ions l'influencera aussi. En effet, les pérovskites sont connues pour avoir une conduction électronique et ionique (Le Corre et al., 2021). Ainsi, la courbe du courant en fonction du voltage sera influencée comme à la Figure 2.17 (Duijnsteet al., 2020). Ici, il s'agit toujours du MAPbBr_3 .

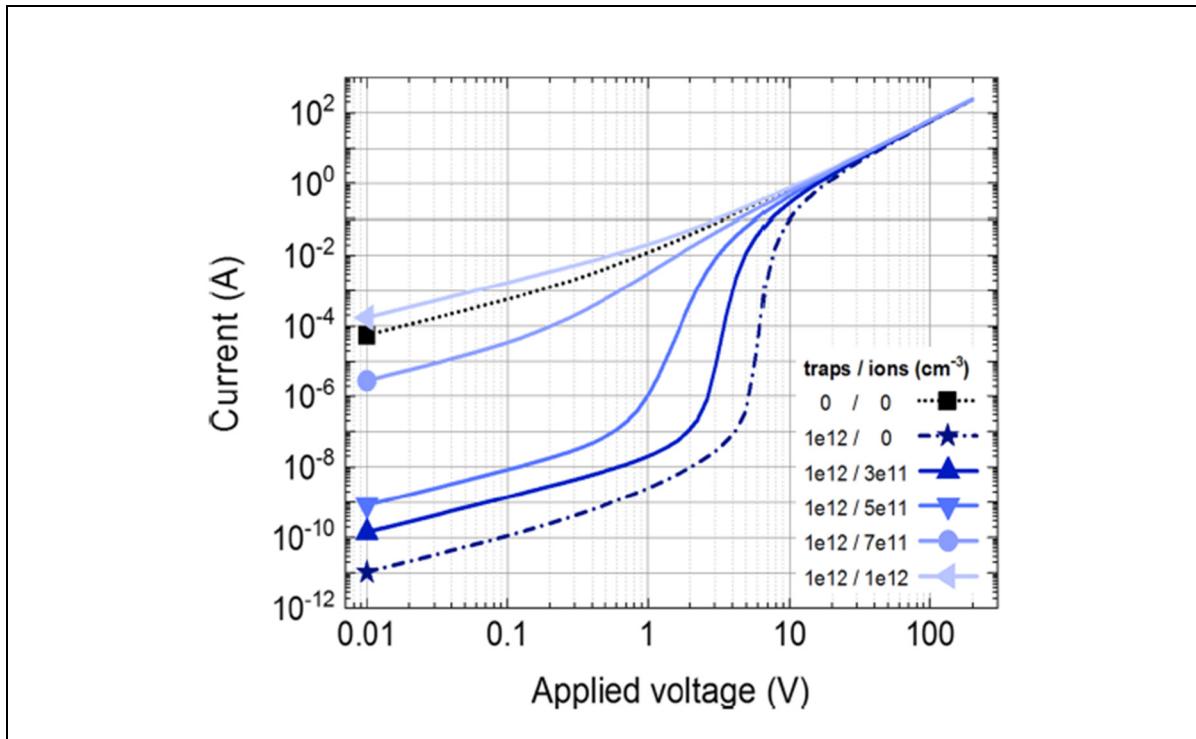


Figure 2.17 Variation de l'allure de la courbe I-V au noir en fonction des défauts et des ions présents dans la couche MAPbBr_2
Tirée de Duijnsteet et al. (2020, p. 381)

Remarquons comment la densité d'ions réduit l'effet de la densité de pièges. Ainsi, pour une pérovskite à haute densité de pièges et d'ions mobiles, la courbe $J - V$ se rapproche de celle d'une pérovskite de haute cristallinité sans ions mobiles. Cependant, l'effet des pièges sur le courant sera visible si et seulement si la densité de pièges $n_t > n$ (Duijnsteet et al., 2020) à basse tension, telle que la densité minimale de pièges nécessaire à l'observation de la zone 3 est donnée par l'équation suivante (Le Corre et al., 2021) :

$$n_{t \min} = \frac{4\pi^2 k T \epsilon_0 \epsilon_r}{q^2 L^2} \quad (2.11)$$

Cela étant dit, bien que le mouvement d'ions et la présence de défauts influencent l'allure de la courbe $J - V$, ces derniers n'influencent pas la valeur de la mobilité en tant que telle, comme nous pouvons le constater à la Figure 2.17.

Pour mesurer la mobilité d'un semi-conducteur, on le met en sandwich entre deux contacts métalliques (électrodes métalliques). Dans bien des cas, les contacts métalliques ont des fonctions de travail différentes (Kirchartz, 2013), de sorte à introduire une différence de potentielle qui va non seulement créer une asymétrie entre le courant direct et celui inverse, mais aussi faire apparaître une zone 3 (pente > 2) dans le courant direct (Röhr, 2019), voir Figure 2.18. Ainsi, l'origine d'une zone 3 peut être due à la disparité entre les pièges et les ions, mais aussi à la différence de travaux de sortie entre les contacts métalliques.

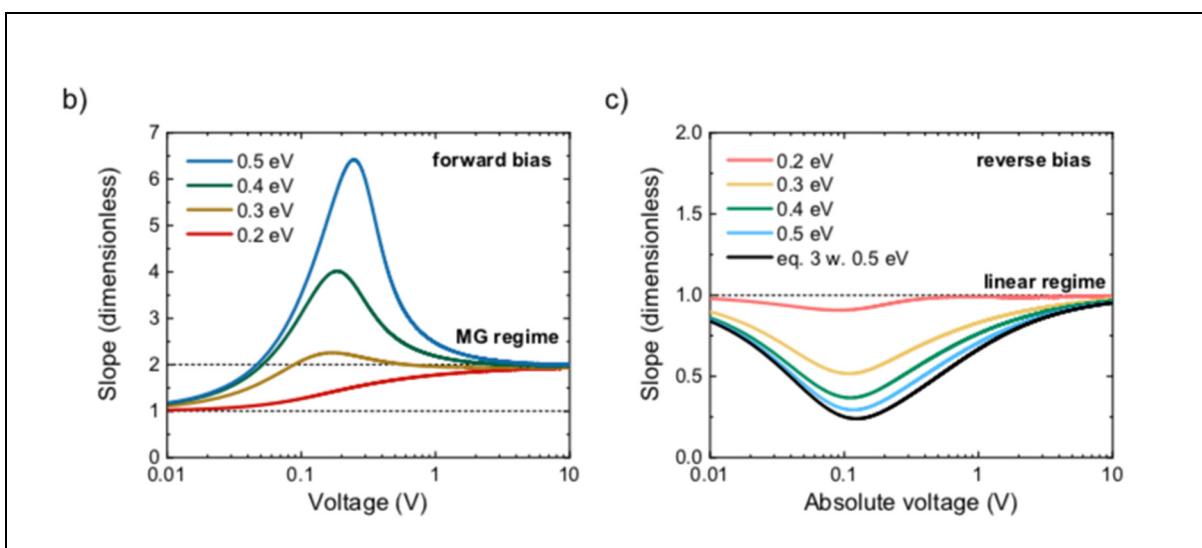


Figure 2.18 Effets de la différence de fonctions de travail entre les métaux sur la pente de la courbe I-V

Tirée de Röhr (2019, p. 5)

Un autre paramètre influençant l'allure des courbes J-V est le sens d'application de la tension. Il provient du phénomène d'hystérésis qui est dû aux mouvements des ions dans la couche. Théoriquement, l'hystérésis implique un décalage de la courbe J-V en fonction du sens d'application de la tension. En pratique, il induit aussi une déformation de J-V comme on peut le voir à la Figure 2.19 pour la pérovskite MAPbBr_3 (Le Corre et al., 2021). En effet, il est reconnu que le temps d'application du potentiel affectera la forme de la courbe J-V (Blakesley et al., 2014).

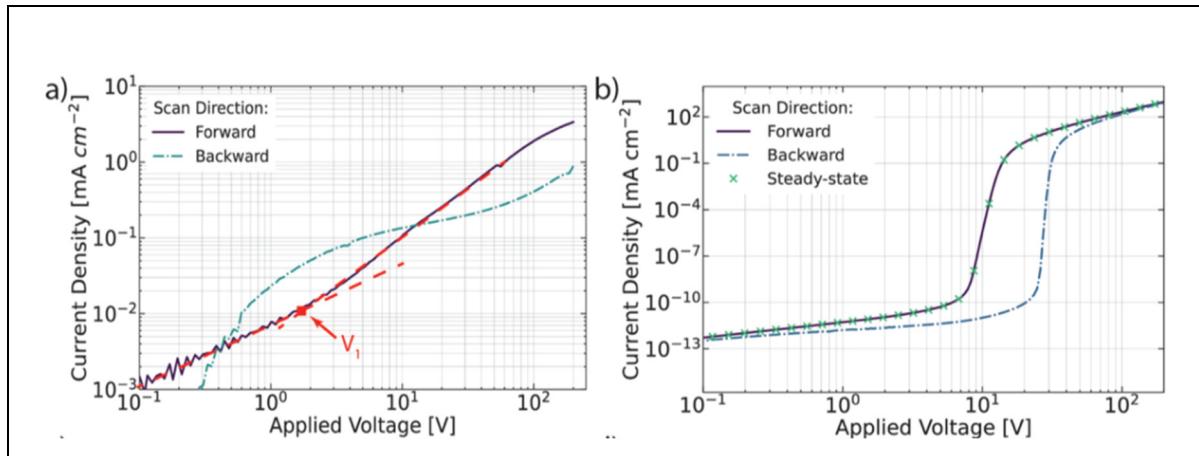


Figure 2.19 L'effet de l'hystérésis sur les courbes I-V au noir

Tirée de Le Corre et al. (2021, p. 1089)

La Figure 2.20 illustre les conditions typiques et les instruments utilisés lors des mesures de mobilité.

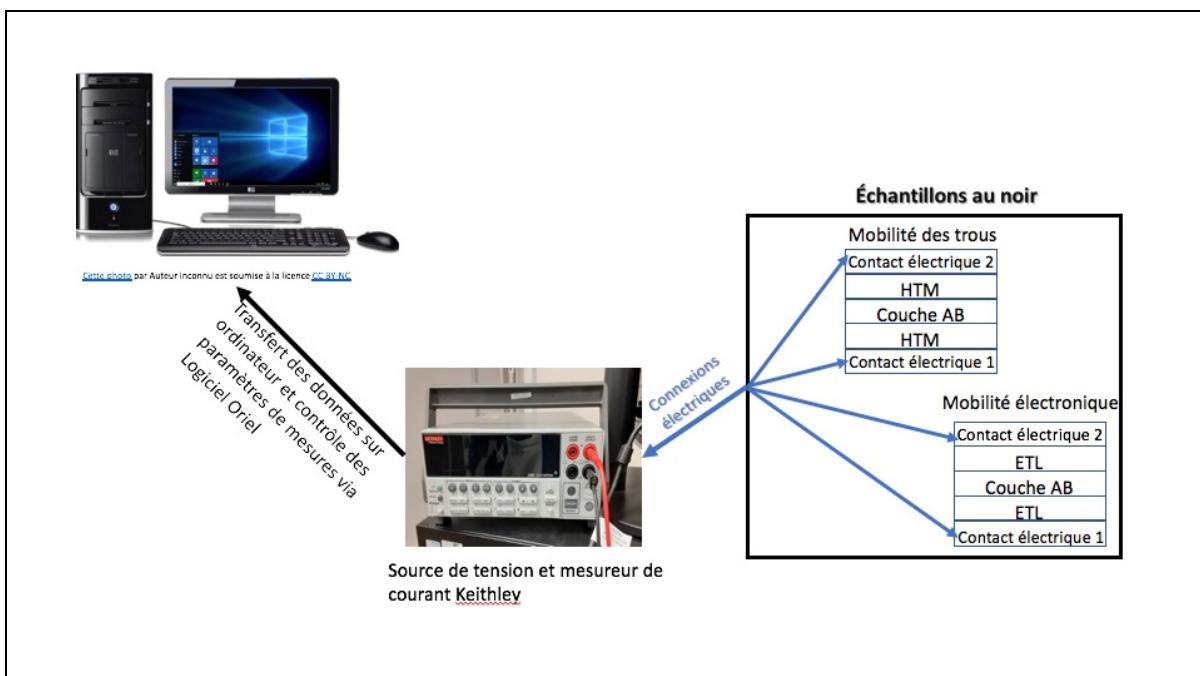


Figure 2.20 Schéma illustrant les conditions typiques de mesure et les instruments utilisés lors des mesures de mobilité

Dans notre cas, le poste informatique permettait de communiquer avec le générateur Keithley via le logiciel Oriel. À partir de ce logiciel, il était possible de fixer les paramètres de mesure lors de l'expérience et de collecter le courant, afin d'obtenir la courbe I-V des échantillons au noir.

2.2.6.2 Fabrication des échantillons

Pour la mobilité des trous nous avons utilisé la configuration suivante : Ag (~ 100 nm)/MoO₃(~ 25 nm)/AB(200 – 330/370 nm)/PP/ITO. Les dépôts de Ag, AB, PP ainsi que le nettoyage des substrats d'ITO ont été réalisés comme expliqués dans la section 2.1.2. Le dépôt des électrodes d'or et de la couche de MoO₃ ont été réalisé via l'évaporateur thermique.

Quant à la mobilité des électrons, nous avons utilisé les configurations suivantes :

1. Ag (~ 100 nm)/PC₆₀BM/AB(~ 350 – 400 nm)/PC₆₀BM/ITO.
2. Ag (~ 100 nm)/nWO₃(~ 20 nm)/AB(~ 350 – 400 nm)/PC₆₀BM/ITO.

Le dépôt de PCBM a été réalisé tel qu'expliqué dans la section 2.1. Le dépôt des nanoparticules de WO₃ (nWO₃) a été réalisé via l'évaporateur thermique. Nous avons testé ces deux configurations afin de déterminer quelle couche entre PCBM et nWO₃ est meilleure pour conduire les électrons. Les résultats et l'analyse de ces expériences sont présentés au chapitre 3. Autant pour les mesures de mobilité des trous que pour les électrons, l'aire estimée des échantillons était de 0,06 cm².

En conclusion, nous avons d'abord présenté dans ce chapitre la méthodologie de synthèse des couches Ag-Bi-I (AB) comme étant l'évaporation thermique et le recuit thermique, ainsi que la méthodologie de dépôts des autres compartiments nécessaires aux cellules AB, soient les couches HTM (PEDOT :PSS), ETL (PC₆₀BM), BL (BCP) et les contacts métalliques (l'argent et l'ITO). Nous avons ensuite détaillé les techniques de caractérisation des couches AB permettant d'obtenir entre autres : l'épaisseur, les proportions atomiques, la morphologie de surface, la cristallinité, l'absorbance, le coefficient d'absorption, la bande interdite, les bandes de valence et de conduction et la mobilité des trous et des électrons. Dans le prochain chapitre, nous présenterons et discuterons en détail des résultats associés à chacune de ces caractérisations.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons des résultats de la caractérisation des couches Ag-Bi-I synthétisées par évaporation et recuit thermique. Il sera question d'aborder l'effet de la synthèse thermique sur les proportions atomiques, la cristallinité, la morphologie de surface, l'absorbance, le coefficient d'absorption, la bande interdite, les bandes de valence et de conduction et la mobilité des trous et des électrons. Le chapitre se termine par discussion sur les cellules Ag-Bi-I.

3.1 Proportions atomiques

Nous avons d'abord utilisé les précurseurs AgI et BiI_3 , afin de quantifier la sensibilité de l'appareil dans la détermination des proportions et afin de vérifier si l'erreur relative énoncée par le fabricant est valide dans notre cas. Notons que chaque précurseur fut déposé en couche mince sur du verre par évaporation thermique, voir Figure 3.1. Les données EDX de AgI et de BiI_3 sont présentées à la Figure 3.2.

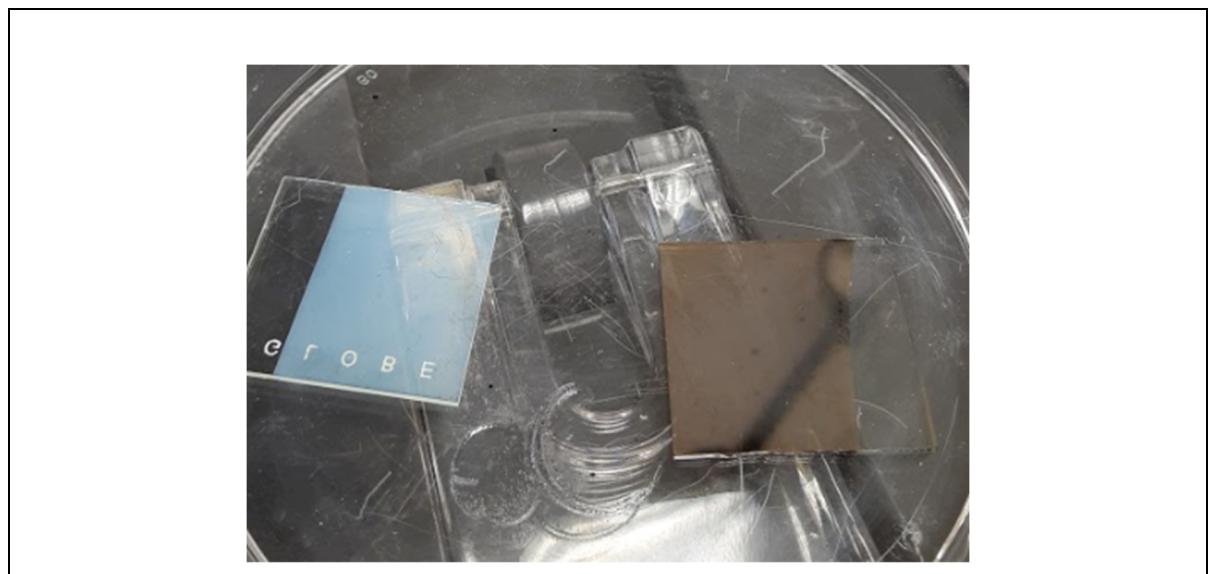


Figure 3.1 Couches minces évaporées de AgI (gauche) et de BiI_3 (droite)

Comme nous pouvons le constater à la Figure 3.1, la couche mince de BiI_3 est plus absorbante dans le visible que la couche de AgI , cela est sûrement relié à la différence des bandes interdites entre ces deux matériaux, ce que nous discuterons en profondeur à la section absorption et bandes d'énergies.

$\text{I}/\text{Ag} = 0,93$				$\text{I}/\text{Bi} = 3,2$					
Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]	Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Iodine	22.85	52.12	48.06	0.7	Iodine	18.99	65.85	76.05	0.6
Silver	21.00	47.88	51.94	0.7	Bismuth	9.84	34.15	23.95	0.4
Total:	43.85	100.00	100.00		Total:	28.83	100.00	100.00	

Figure 3.2 Proportions atomiques obtenues avec l'EDX du TM3000

En considérant l'erreur associée à la technique d'EDX, on peut affirmer que les proportions mesurées permettent bel et bien de confirmer que les couches minces des précurseurs respectent les ratios 1 : 1 pour AgI et 3 : 1 pour BiI_3 .

Pour les couches $\text{Ag}_x\text{Bi}_y\text{I}_{x+3y}$, nous avons testé les ratios $x : y$ tels que 2 : 1 (Ag_2BiI_5) et 3 : 1 (Ag_3BiI_6). La Figure 3.3 montre les couches Ag_2BiI_5 déposées par co-évaporation et par évaporation séquentielle, ainsi que les couches Ag_3BiI_6 déposées par co-évaporation. Veuillez noter que tout au long de ce mémoire, il ne sera question de ces deux types de couches soient Ag_2BiI_5 et Ag_3BiI_6 . Ainsi, pour alléger l'écriture, les couches Ag_2BiI_5 déposées par co-évaporation seront notées $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, les couches Ag_2BiI_5 déposées par évaporation séquentielle seront notées $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et les couches Ag_3BiI_6 déposées par co-évaporation seront notées $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$. Nous n'avons pas synthétisé de couches Ag_3BiI_6 de manière séquentielle. Comme on peut constater à la Figure 3.3, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est plus absorbant dans le visible que $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$. Quoique les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ semblent avoir une absorption similaire. Nous discuterons plus en détail de cela à la section absorption et bandes d'énergies.



Figure 3.3 Couches minces évaporées non recuites. De gauche à droite $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$

La Figure 3.4 montre les résultats de l'EDX des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Faute de problèmes techniques avec le TM3000, nous n'avons pas pu mesurer les proportions des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$.

Ag ₂ BiI ₅ C #1				Ag ₂ BiI ₅ S #1			
Spectrum: Point				Spectrum: Point			
Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Iodine	29.74	58.70	62.54	Iodine	31.03	59.35	61.68
Bismuth	11.95	23.59	15.26	Silver	11.20	21.42	26.19
Silver	8.97	17.71	22.20	Bismuth	10.05	19.23	12.13
Total:	50.66	100.00	100.00	Total:	52.28	100.00	100.00

Ag ₂ BiI ₅ C #2				Ag ₂ BiI ₅ S #2			
Spectrum: Point				Spectrum: Point			
Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Iodine	28.81	59.25	63.09	Iodine	31.93	57.89	60.36
Bismuth	11.34	23.33	15.09	Silver	12.06	21.87	26.82
Silver	8.47	17.42	21.82	Bismuth	11.16	20.24	12.81
Total:	48.62	100.00	100.00	Total:	55.16	100.00	100.00

Figure 3.4 Proportions atomiques des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ avec TM3000

Dans cette figure, on présente 4 échantillons tels que 2 sont de type $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et 2 de type $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Les proportions mesurées de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ #1 et #2 impliquent que les couches

évaporées ont les compositions respectives $\text{Ag}_{1,5}\text{BiI}_{4,1}$ et $\text{Ag}_{1,5}\text{BiI}_{4,1}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ #1 et #2 sont respectivement $\text{Ag}_{2,2}\text{BiI}_{5,1}$ et $\text{Ag}_{2,1}\text{BiI}_{4,7}$. Il est difficile de déterminer l'erreur exacte sur ces proportions vu que les échantillons sont des composés tertiaires et non binaires comme les précurseurs. Toutefois, ces résultats nous indiquent l'influence du mode d'évaporation. En effet, on remarque que pour un même ratio d'épaisseurs soit $x_{\text{BiI}_3}/x_{\text{AgI}} \sim 1,2315$, le mode co-évaporation induit une couche plus riche en bismuth comparativement au mode séquentiel. Cette réalité provient principalement de la superposition des vapeurs AgI et BiI_3 lors de la co-évaporation. Étant donné que la masse molaire de BiI_3 est 2,5 fois plus élevée que celle d' AgI , il est possible que lors de la rencontre des deux vapeurs, les collisions entraînent un déplacement effectif d'une portion de la vapeur d' AgI , diminuant ainsi la portion adhérente au substrat. Il est aussi possible que de la vapeur de BiI_3 se dépose sur le capteur d' AgI , biaisant ainsi la lecture d'épaisseur. Si tel est le cas, on peut affirmer que BiI_3 est plus volatile qu' AgI , car le biais apporté par la vapeur BiI_3 sur le capteur d' AgI est plus important que le biais apporté par la vapeur AgI sur le capteur de BiI_3 . Cela est d'autant plus confirmé que la température de sublimation de BiI_3 (~ 120 °C) est plus basse que celle de AgI (~ 480 °C) pour la même pression sous vide.

Ainsi, vu qu'on est plus proche du ratio 2 : 1 en mode séquentiel qu'en co-évaporation, on peut conclure que la méthode d'évaporation séquentielle permet un meilleur contrôle des proportions. En principe, si l'on veut obtenir le ratio 2 : 1 avec le mode co-évaporation, il faut soit augmenter l'épaisseur x_{AgI} ou diminuer le taux d'évaporation de BiI_3 , mesurer les proportions ainsi obtenues et itérer le processus jusqu'à obtention du ratio. Nous avons justement augmenté l'épaisseur x_{AgI} , en utilisant le ratio 3:1, mais n'avons pas réussi à mesurer les proportions correctement. Par contre, les résultats sur la cristallinité de $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ sont présentés à la prochaine section et permettent d'orienter la discussion quant à l'effet de l'augmentation de x_{AgI} sur les proportions de la couche AB. Cela étant dit, ces résultats EDX suivent les observations visuelles, car on s'attend à ce que les couches contenant plus de BiI_3 soient plus absorbantes, ce qui est visuellement le cas.

3.2 Cristallinité

Dans cette section, nous présentons et discutons les résultats de cristallinité des précurseurs AgI et BiI₃ pris séparément, ainsi que la cristallinité des couches Ag₂BiI₅C, Ag₂BiI₅S et Ag₃BiI₆C.

3.2.1 Précurseurs AgI et BiI₃

Nous présentons à la Figure 3.5 les spectres XRD des couches minces AgI et BiI₃ déposées sur du verre. On remarque la présence d'une région amorphe entre environ 15° et 40°, laquelle provient principalement du substrat, car l'intensité de cette zone est similaire dans les deux spectres. On remarque aussi que pour BiI₃ certains pics apparaissent en fonction de l'épaisseur de la couche. Ainsi, la détermination de la structure cristalline réelle du BiI₃ dépend de l'épaisseur de la couche mince.

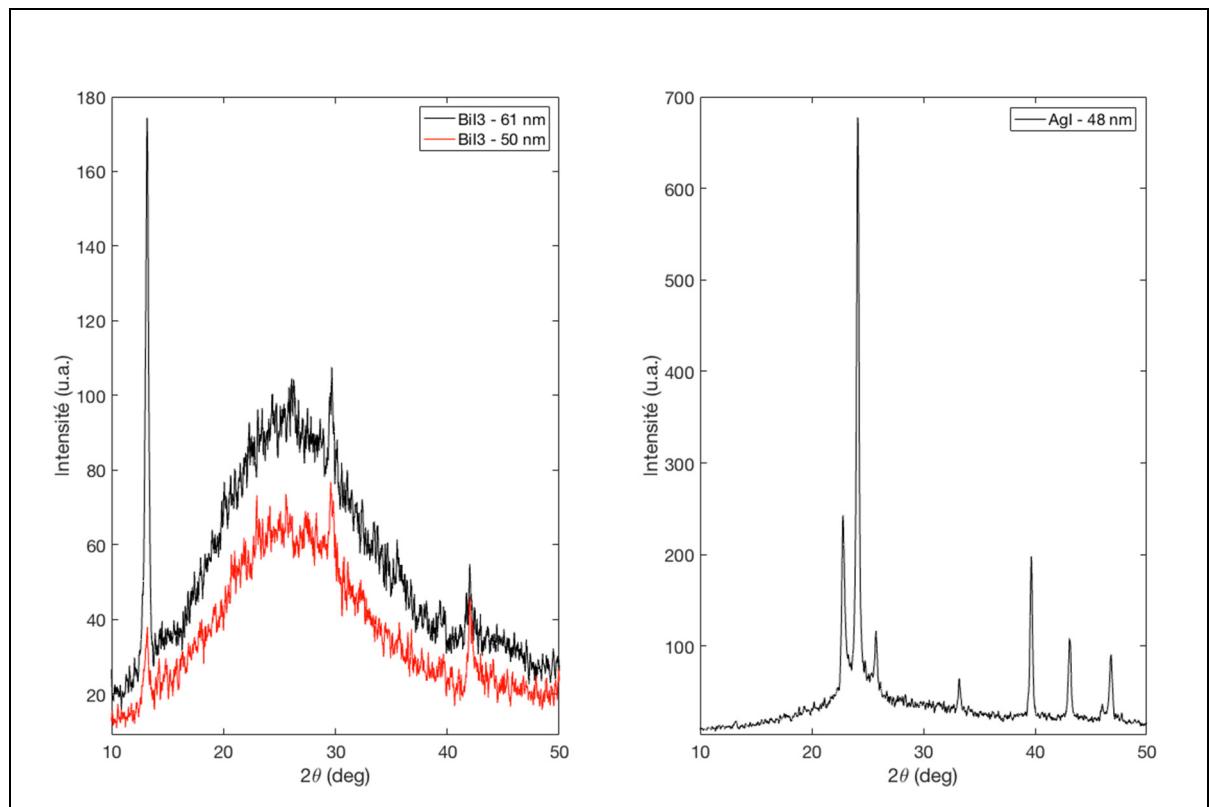


Figure 3.5 Spectre XRD des couches minces de BiI₃ et AgI

À la Figure 3.5, pour BiI_3 on remarque 3 pics principaux à $13,18^\circ$, $29,68^\circ$ et 42° et deux pics secondaires à $26,1^\circ$ et $41,74^\circ$. Quant à AgI , 5 pics principaux sont apparents à la Figure 3.5 soient à $22,78^\circ$, $24,12^\circ$, $39,68^\circ$, $43,12^\circ$ et $46,78^\circ$ et 3 pics secondaires à $25,76^\circ$, $33,2^\circ$ et $46,02^\circ$. Ces pics expérimentaux sont répertoriés à la Figure 3.6.

BiI_3	AgI
13,18	22,78
26,1	24,12
29,68	25,76
	33,2
41,74	39,68
42	43,12
	46,02
	46,78

Figure 3.6 Pics expérimentaux des couches BiI_3 et AgI

À la Figure 3.7, nous présentons les spectres XRD de référence pour AgI et BiI_3 sous forme de poudres tirées de la base de données PDF-2 2007 de l'ICDD. Dans cette figure, pour BiI_3 il y a 3 pics principaux à $26,97^\circ$, $35,25^\circ$ et $41,56^\circ$ et deux pics secondaires à $12,79^\circ$ et $46,18^\circ$. Quant à AgI , il y a 6 pics principaux soient à $22,32^\circ$, $23,71^\circ$, $25,35^\circ$, $39,20^\circ$, $42,63^\circ$ et $46,30^\circ$ et 2 pics secondaires à $32,76^\circ$ et $45,56^\circ$. Ces pics de référence sont répertoriés à la Figure 3.8.

En comparant la Figure 3.6 et la Figure 3.8 on constate que pour AgI , tous les pics de référence correspondent aux pics expérimentaux de la couche mince et sont tous systématiquement décalés d'environ $0,45^\circ$ vers la gauche par rapport aux pics expérimentaux. Ce décalage provient sûrement d'un désalignement entre l'échantillon et la source XRD, car tous les pics ont systématiquement le même décalage.

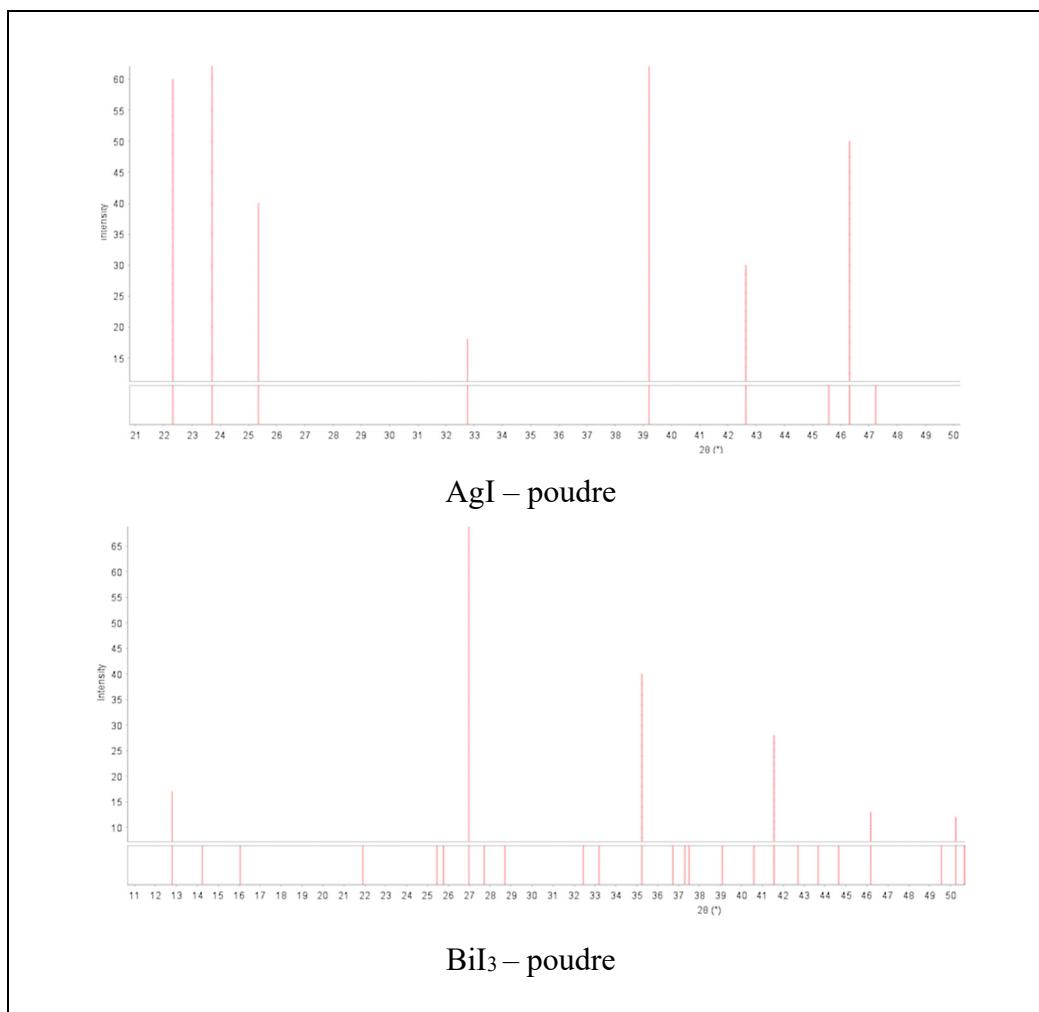


Figure 3.7 Spectre XRD de référence pour les poudres AgI et BiI₃
Tirée de la base de données PDF-2 2007 de l'ICDD
(consulté au mois de novembre 2020)

Cela étant dit, en comparant la Figure 3.6 et la Figure 3.8, on constate que pour BiI₃, d'abord que les pics expérimentaux 13,18°, 26,1° et 42° sont à peu près décalés des pics de référence 12,79°, 25,77° et 41,56° de 0,40° vers la droite. Ce décalage systématique indique une erreur d'alignement. Cependant, les pics à 29,68° et 41,74° qui sont présents même à très faible épaisseur ne font pas partie des pics références principales ni secondaires de la base de données utilisées. Par contre, ils pourraient être assignés aux pics de référence 28,70° (plan 202) et 42,70° (plan 125), auxquels cas cela correspondrait à un décalage d'environ 1° des pics expérimentaux vers la droite par rapport aux pics de référence, voir Figure 3.8.

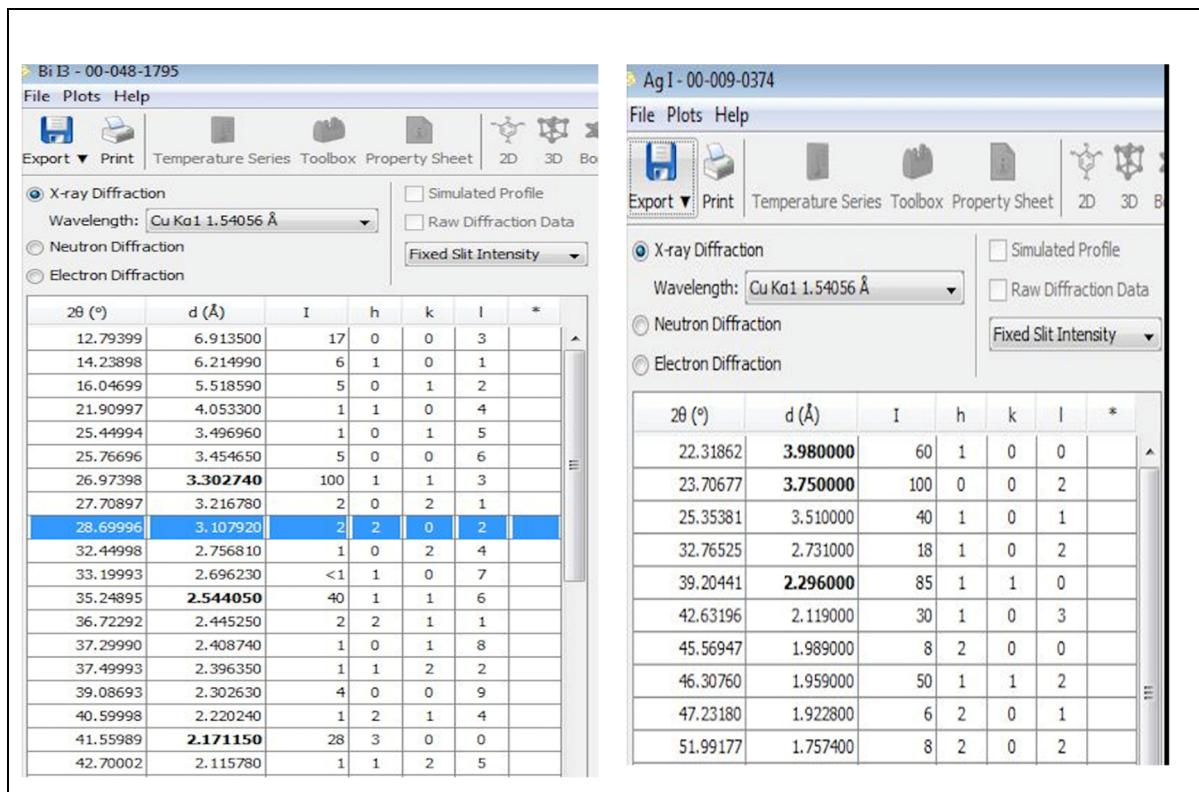


Figure 3.8 Plans associés aux pics de référence pour les poudres BiI₃ et AgI

Tirée de la base de données PDF-2 2007 de l'ICDD

(consulté au mois de novembre 2020)

Cependant, la présence des pics à 29,68° et à 41,74°, la prédominance des plans 003 (pic à 13,18°) et l'apparition des plans 006 (pic à 26,1°) sont des indications que la structure BiI₃ observée n'est pas similaire à la structure en référence. Il semble que la structure cristalline de la couche BiI₃ soit influencée par la méthodologie de dépôt et/ou par des impuretés. En effet, remarquons la faible intensité des pics BiI₃ par rapport au pic AgI, pourtant la couche AgI est plus mince que les couches BiI₃. Cela confirme que la structure BiI₃ est plus sensible aux conditions expérimentales que la structure AgI. De plus, BiI₃ est sensible à l'air, à l'eau, à l'oxygène, donc il se pourrait bien que pendant les mesures de diffraction, des impuretés se soient incorporées et fassent donc apparaître une phase étrangère à BiI₃. À la Figure 3.9 nous présentons le spectre XRD de BiI₃ évaporé thermiquement sur différents substrats. Après l'évaporation, les auteurs ont fait un recuit de 140° C pendant 1h et l'épaisseur de BiI₃ utilisée était d'environ 2,2 µm.

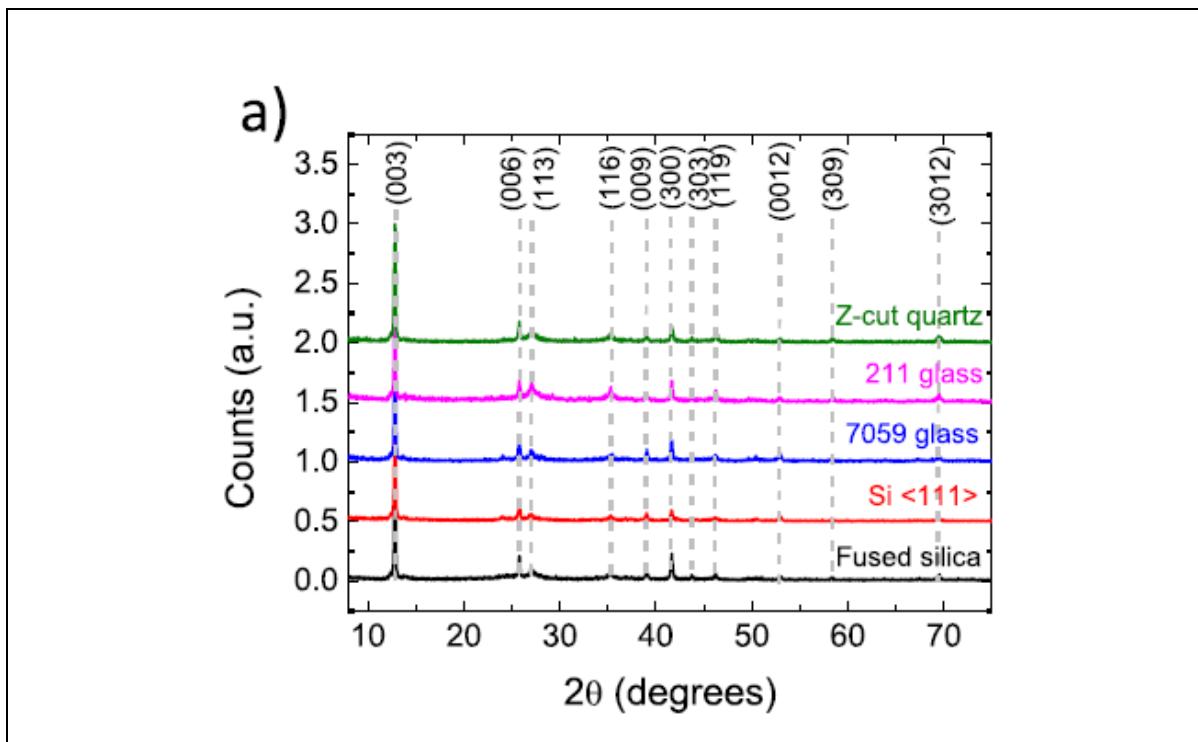


Figure 3.9 Spectres XRD de BiI_3 sur différents substrats
Tirée de Coutinho et al. (2019, p. 2)

Remarquons à la Figure 3.9, la prédominance des plans (003), suivi des plans (006) et des plans (300). Les plans prédominants observés à la Figure 3.9 sont exactement ceux observés expérimentalement à l'exception des plans liées aux pics à $29,68^\circ$ et à $41,74^\circ$. Ainsi, on peut conclure avec plus de certitude que la méthode de dépôt thermique favorise la prédominance des plans (003), (006) et (300) dans structure cristalline de BiI_3 . Concernant les pics à $29,68^\circ$ et à $41,74^\circ$, il est difficile de statuer s'ils sont le fruit d'impuretés ou de contraintes dans la matrice. En effet, les auteurs de la Figure 3.9 relataient que le coefficient d'expansion thermique du BiI_3 est d'environ 5 à 10 fois plus élevé que celui du verre, ce qui implique, pour des couches minces, des contraintes non négligeables pour la matrice de BiI_3 . Ainsi, il est possible que, dans notre cas, vu la faible épaisseur de l'échantillon utilisé et considérant la propreté de la surface du verre que des contraintes importantes dans la matrice de BiI_3 ont impliqué un décalage d'environ 1° des pics des plans ($202 - 29,68^\circ$) et ($125 - 41,74^\circ$).

3.2.2 Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$

La Figure 3.10 présente le spectre XRD de la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ telle que déposée sur du verre. Comme on peut y remarquer, la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ contient un pic très intense à $13,26^\circ$ qui pourrait s'apparenter à la phase du BiI_3 . Cependant, ce pic est suivi de pics beaucoup moins intenses à $24,42^\circ$, $24,26^\circ$, $25,56^\circ$, $25,88^\circ$, $26,18^\circ$, $29,62^\circ$, $39,6^\circ$, $41,92^\circ$ et $42,66^\circ$. On peut associer à BiI_3 les pics à $13,26^\circ$, $26,18^\circ$ et $29,62^\circ$ et à AgI les pics à $24,26^\circ$, $25,88^\circ$ et $39,6^\circ$.

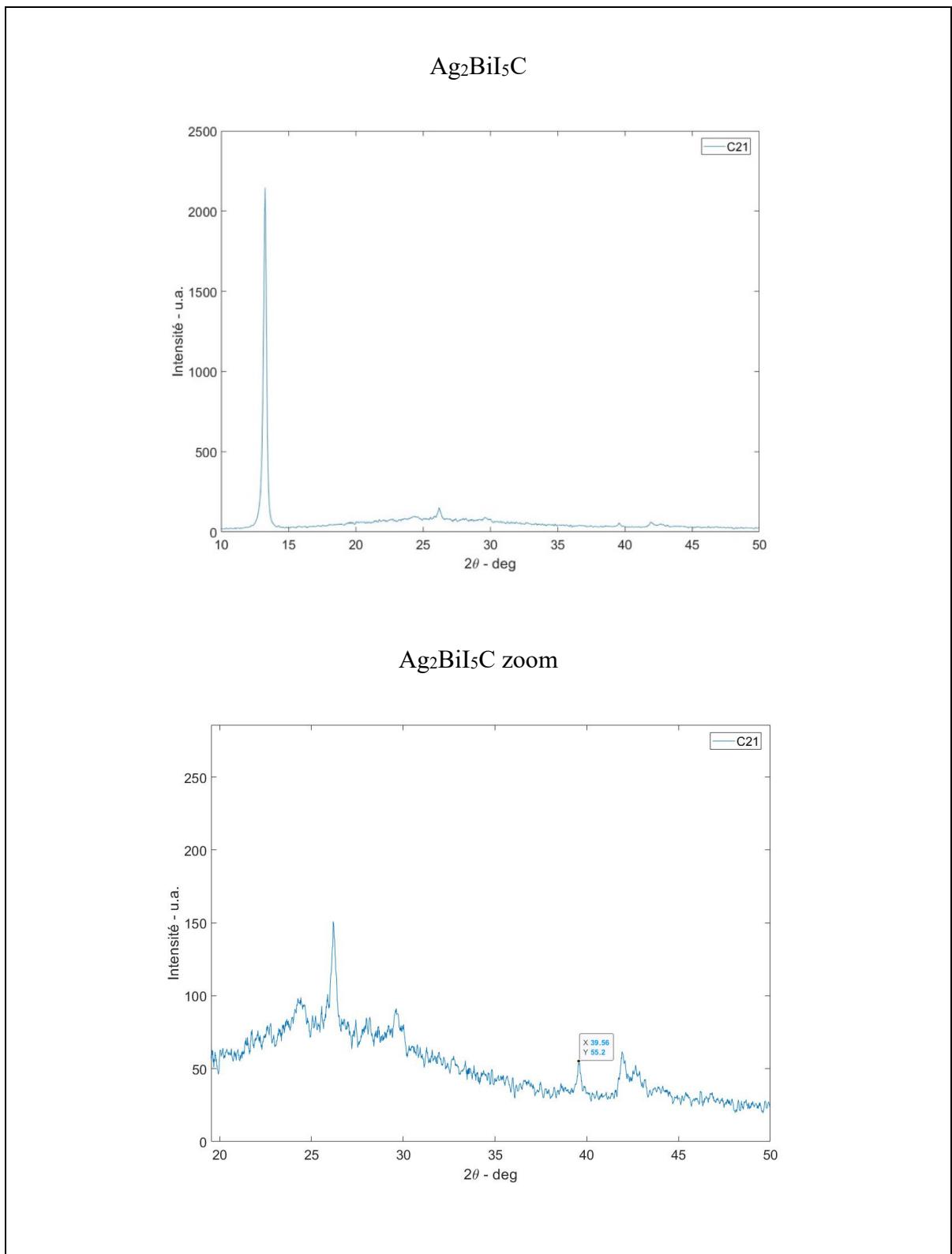


Figure 3.10 Spectre XRD de la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ non recuite

La Figure 3.11 présente les spectres de diffraction des poudres de la famille Ag-Bi-I, avec différentes concentrations de AgI par rapport à BiI₃. Le spectre le plus bas (spectre 1) est celui de la phase pure de AgI et comporte 4 pics à 22,32° (100), 23,71° (002), 39,20° (110) et 46,31° (112), qui disparaissent progressivement avec l'ajout de BiI₃ au sein de la matrice d'AgI. En effet, à 25 mol% d'incorporation de BiI₃ (spectre 2) soit la phase Ag₃BiI₆, on assiste l'apparition des pics à 12,92° (003), 29,13° (104), 41,56° (110) associés d'après Mashadieva et al. à la phase hexagonale de Ag₂BiI₅. Les plans de la phase AgI répertoriés plus tôt se voient tous décalés vers la droite d'un décalage qui décroît avec l'angle, signe d'un rétrécissement de la distance entre les plans cristallins de la phase AgI. Le spectre 3 correspond à la phase hexagonale Ag₂BiI₅, correspondant à 33,33 mol% de BiI₃, pour laquelle on répertorie les pics suivant 12,86° (003), 24,05° (101), 25,17° (102), 25,73° (006), 29,27° (104), 32,06° (105), 38,87° (009), 41,47° (110), 42,13° (108). On dénote dans cette phase toujours 2 pics de la phase AgI, soient les pics à 23,76° et 39,20°, mais d'intensité très faible. Finalement, le 4e spectre qui nous intéresse est celui de 50 mol% de BiI₃, soit la phase AgBiI₄. On remarque cette phase est similaire à Ag₂BiI₅ avec les deux pics de AgI absents et la disparition du plan (102 - 25,17°).

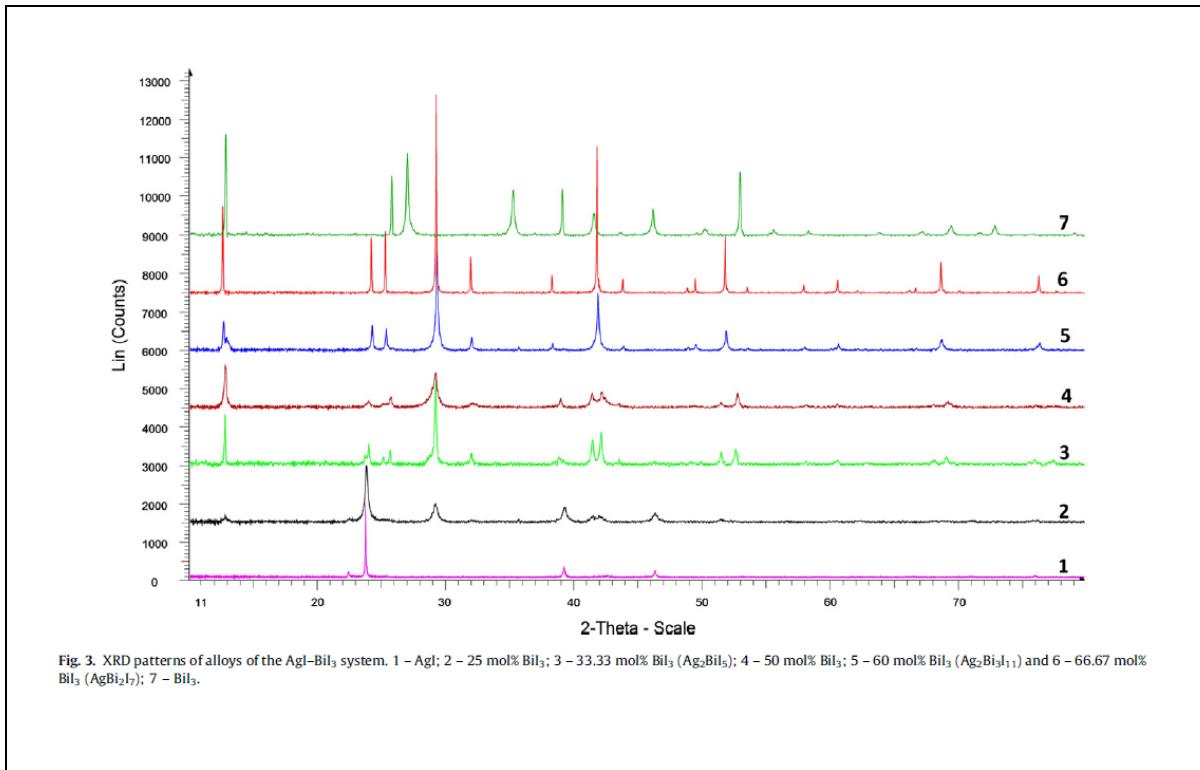


Fig. 3. XRD patterns of alloys of the AgI–BiI₃ system. 1 – AgI; 2 – 25 mol% BiI₃; 3 – 33.33 mol% BiI₃ (Ag₂BiI₅); 4 – 50 mol% BiI₃; 5 – 60 mol% BiI₃ (Ag₂Bi₃I₁₁) and 6 – 66.67 mol% BiI₃ (AgBi₂I₇); 7 – BiI₃.

Figure 3.11 Spectre XRD du complexe Ag-Bi-I.

Tirée de Mashadieva et al. (2013, p. 514)

Ainsi, en comparant la Figure 3.10 et la Figure 3.11, on remarque les pics de la couche Ag₂BiI₅C peuvent correspondre à la fois à la composition Ag₂BiI₅ incomplète riche en BiI₃ ou à AgBiI₄ riche en AgI, car les pics associés à BiI₃ peuvent aussi bien faire partie des structures Ag₂BiI₅ : BiI₃ ou AgBiI₄ : AgI. Toutefois, l'intensité anormale des pics à 13,26° et à 26,18° par rapport au pic à 29,62° et le fait que leur agencement suit l'agencement montré à la Figure 3.9, indique fortement qu'il s'agit des pics de la structure BiI₃ non transformée. Remarquons que l'intensité des pic associés à AgI sont au moins 200 fois plus faibles par rapport au pic de BiI₃ à 13,26°. Les données EDX présentées plus haut restent muettes de sorte que les compositions possibles soient AgBiI₄ : 0,45AgI ou Ag₂BiI₅ : 0,37BiI₃. Nous trancherons cette question aux vues des résultats subséquents. Toutefois, si on considère que Ag₂BiI₅ : 0,37BiI₃ soit la phase présente dans la couche Ag₂BiI₅C, on estimera à 40% la concentration de BiI₃. Les spectres XRD des couches Ag₂BiI₅S et Ag₃BiI₆C non-recuites sont présentés à la Figure 3.12.

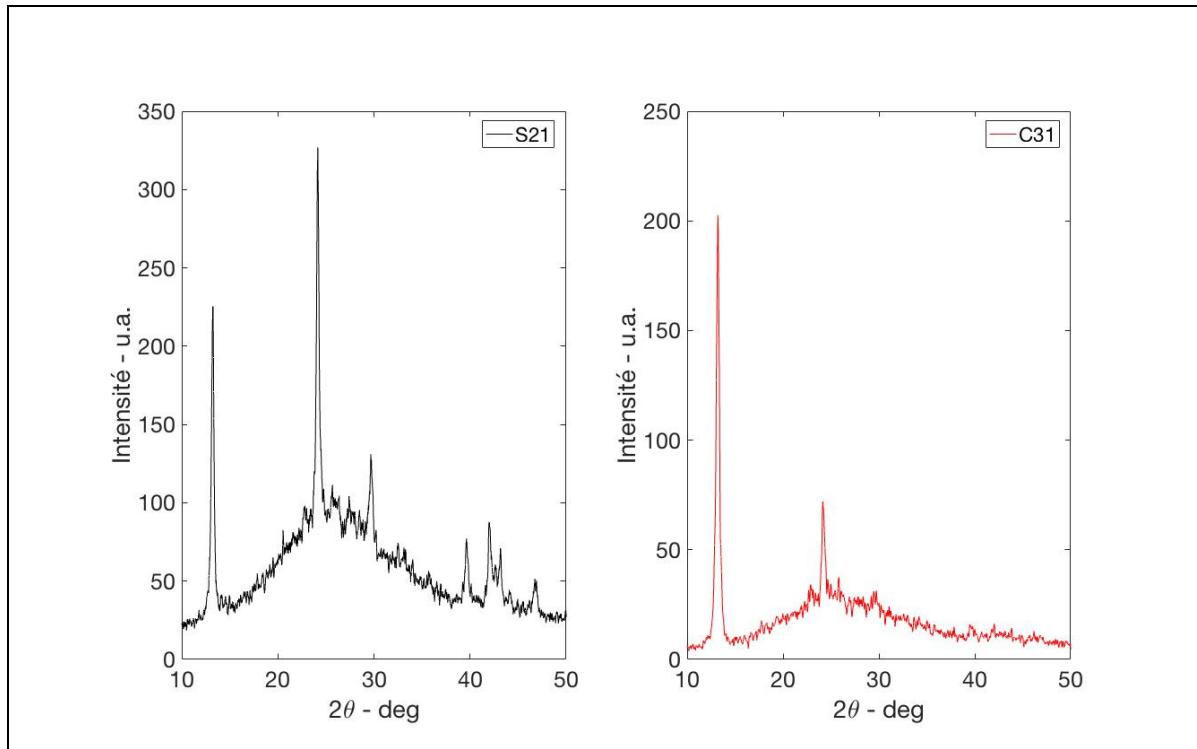


Figure 3.12 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ (à gauche) et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ (à droite) non-recuites

L'on remarque que la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ est composée de trois phases, soit BiI_3 , AgI et d'un début de Ag_2BiI_5 , car contrairement à la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, l'intensité des pics associés à BiI_3 sont similaires à ceux associés à AgI et plusieurs pics d' AgI sont présents. Quant à la phase Ag_2BiI_5 , les pics à $41,96^\circ$ (110) et $42,66^\circ$ (108) y sont clairement associés, tandis que les pics à $13,22^\circ$ et à $29,68^\circ$ peuvent correspondre à la fois à Ag_2BiI_5 comme à BiI_3 . Ainsi, il y a deux organisations possibles soient tout le BiI_3 a réagi avec une partie de l' AgI et nous sommes en présence d'une phase Ag_2BiI_5 incomplète riche en AgI , ou nous sommes en présence de trois phases dont une partie de BiI_3 , qui n'a pas réagi, une phase incomplète d' Ag_2BiI_5 et une phase d' AgI qui n'a pas été synthétisée. Le dernier scénario est plus plausible vu que la méthode séquentielle implique un empilement physique des précurseurs AgI et BiI_3 . Ainsi, il est donc plus raisonnable de penser que la région de contact entre les deux couches résulte en une phase de type Ag_2BiI_5 et que de part et d'autre de cette région soient les phases AgI et BiI_3 non synthétisées, surtout que la couche n'a pas subi de recuit thermique.

Cela étant dit, lorsqu'on compare les spectres de la Figure 3.11 et la Figure 3.12, on remarque que celui de la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ se situe entre le spectre de 25% BiI_3 (Ag_3BiI_6) et le spectre de 33,33% BiI_3 (Ag_2BiI_5). En utilisant les données EDX, on peut estimer à environ 30% la présence de BiI_3 , expliquant ainsi pourquoi le pic à $13,22^\circ$ est plus présent que dans le spectre référence de Ag_3BiI_6 .

Quant à la couche $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, tous les pics de la phase AgI sont présents comme dans l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, cependant leur intensité très faible, voir négligeable pour les pics secondaires. En effet, le pic principal ($24,12^\circ$) de AgI passe de 250 dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ à 35 dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$. Pour le reste des autres pics de AgI , il est difficile de quantifier la diminution d'intensité, tellement les pics secondaires sont petits. De plus, remarquons que contrairement à l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, le pic à $13,22^\circ$ est le pic le plus intense du spectre. Donc, si on devait conclure sur la différence de proportions entre l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, on peut clairement avancer que la proportion de AgI dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ est moindre que dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Donc, nécessairement la proportion de BiI_3 dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ est plus grande que 30%.

Par contre, si on compare le spectre XRD de $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ à celui de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, on remarque le pic principal de AgI est plus présent dans l'échantillon $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ que dans l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$. Donc, il est clair que la concentration d' AgI dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ est plus élevée que dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, et donc la concentration de BiI_3 est nécessairement plus petite que 40%. Ainsi, au vu de tout cela on peut dire que la couche $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ semble être composée de 30-40% en BiI_3 . Toutefois, dans la couche $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, il y a absence des deux pics de Ag_2BiI_5 retrouvés dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ soient les pics à $41,96^\circ$ et à $42,66^\circ$. Ainsi, il semble que la phase Ag_2BiI_5 dans la couche $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ est plus incomplète que dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$. Remarquons que malgré l'augmentation de la quantité d' AgI en co-évaporation via la couche $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, de sorte à garder la concentration de BiI_3 entre 30 et 40%, ne pas permis d'obtenir directement une phase complète de Ag_2BiI_5 . Cela met l'emphase sur l'importance du recuit thermique, que nous aborderons dans les prochaines sections.

3.2.2.1 Reproductibilité de la cristallinité

Nous présentons ici plusieurs échantillons de chaque couche $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{Bi}_6\text{C}$ synthétisés avec les mêmes paramètres, afin de tester la reproductibilité de la méthode de synthèse.

Pour les échantillons de $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$, si on se concentre sur le pic dominant, on peut remarquer que les échantillons #1 et #2 sont décalés de l'échantillon #3, voir Figure 3.13 a). Ce décalage est aussi présent pour les autres pics, comme on peut voir à la Figure 3.13 b). Ce décalage se répète aussi dans les couches $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{C}$. Ainsi, il est sûrement dû à un mauvais alignement par rapport à la source XRD, car il est systématique pour tous les pics. Cela étant dit, une grande différence est que l'échantillon #3 ne contient ni les pics d' AgI ni les pics de Ag_2Bi_5 , ce qui n'est pas le cas des deux autres échantillons. De plus, on peut remarquer un plus grand nombre de pics d' AgI dans $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$ #2 que dans $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$ #1. Il y a donc un manque de reproductibilité lors de la synthèse des couches en mode co-évaporation. On peut associer cette différence entre les échantillons, à l'emplacement de ceux-ci sur le port-échantillon. En effet, au début des expériences les échantillons étaient stabilisés sur le port-échantillon par un ruban adhésif, voir image Figure 3.14.

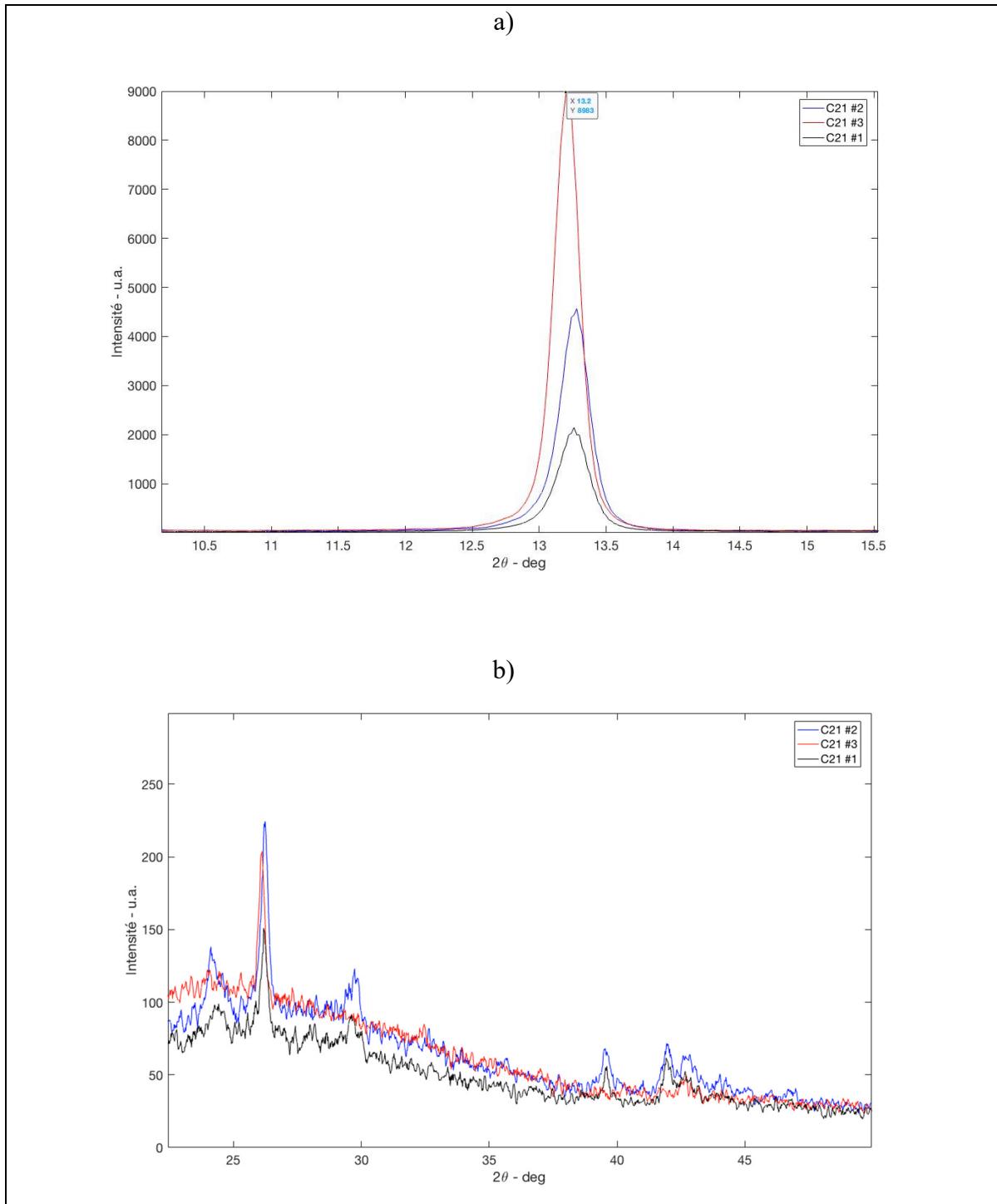


Figure 3.13 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ - question de reproductibilité

La raison principale pour laquelle nous utilisions un ruban adhésif est que le masque à échantillon souvent utilisé réduit considérable l'aire des couches déposées sur le verre, ce qui

nuit aux mesures XRD, à l'absorption et à la mesure des épaisseurs. Ainsi, pour avoir une plus grande aire couverte par les couches, nous enlevions le masque et fixions les échantillons avec un ruban adhésif que nous retournions pour avoir deux faces collantes. Par contre, cela ne fixait pas la position en y uniformément, de sorte que lorsque le port-échantillon était retourné pour le dépôt, les substrats flottaient à différentes hauteurs. Nous n'avions pas utilisé un ruban double face, car il était très collant de sorte qu'au moment d'enlever les échantillons, plusieurs débris étaient déposés sur ceux-ci et on pouvait des fois les briser. La Figure 3.14 présente visuellement le problème mentionné.

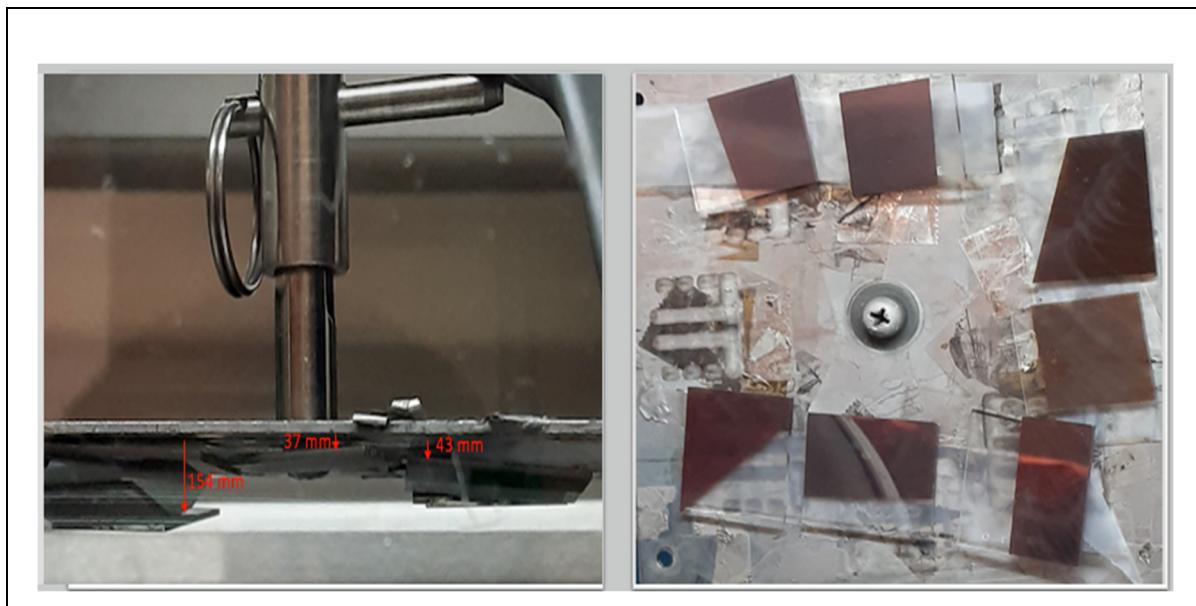


Figure 3.14 Échantillons fixés avec ruban adhésif, vue de côté (gauche) et vue du haut (droite)

L'instabilité de la méthode de dépôt concernant la cristallinité est également observable pour les échantillons $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$. En effet, il est très clair dans la Figure 3.15, que les échantillons n'ont pas du tout les mêmes phases. En effet, dans l'échantillon $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#1$, il y a moins d' AgI que dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#2$, car il y a plusieurs pics d' AgI qui sont absent de $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#1$ et présents dans $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#2$. Notons toujours le décalage systématique des pics, due aux mêmes raisons que précédemment. Par contre, pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, malgré le décalage on remarque que la majorité des pics dans les deux échantillons sont similaires. Seul un pic apparaît dans

l'échantillon #2, mais pas dans #1. Cela ne veut pas dire que la méthode séquentielle est moins influencée par le changement de hauteur, car ici nous discutons qualitativement de la présence prépondérante ou non des phases dans la couche via la présence des pics. Une analyse plus quantitative via l'EDX aurait permis d'avoir une meilleure vue sur la variation des proportions des échantillons présentés en fonction de la hauteur.

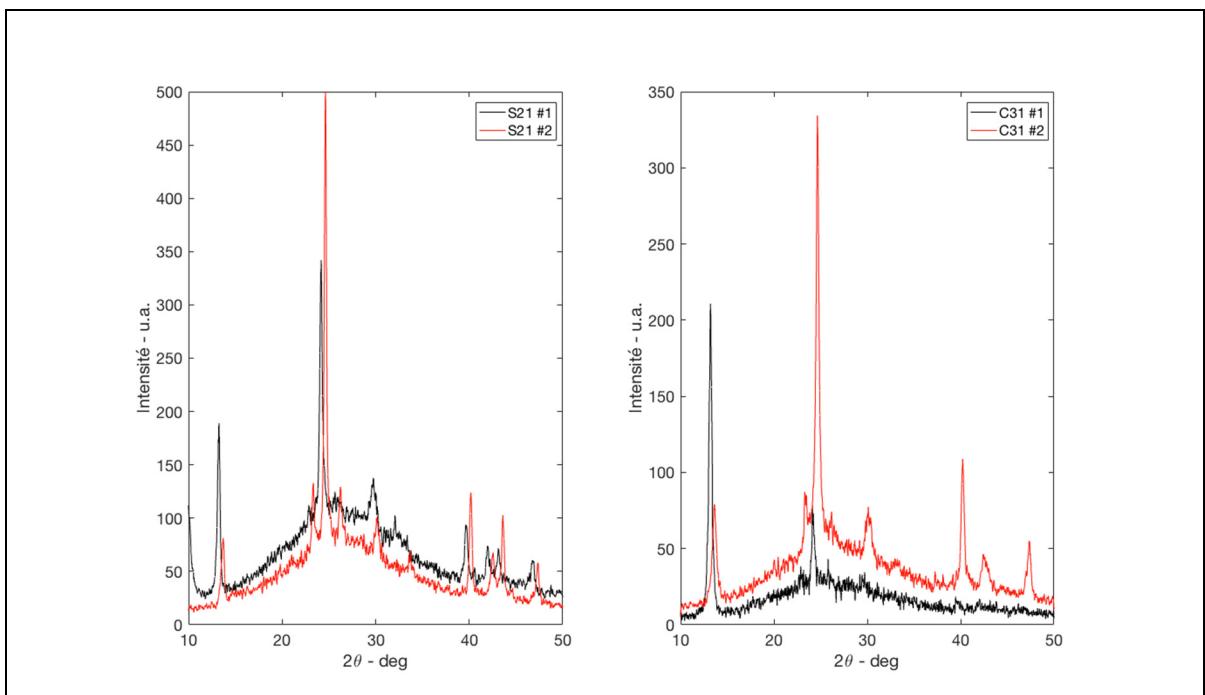


Figure 3.15 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ (à gauche) et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ (à droite) - question de reproductibilité

Toutefois, afin de prouver réellement que c'est l'effet de la hauteur qui est à l'origine de cette différence de phases, nous avons confectionné un masque à échantillon, à l'aide d'une feuille d'aluminium plus ou moins rigide et avec des ouvertures plus larges, dont on peut observer à la Figure 3.16.

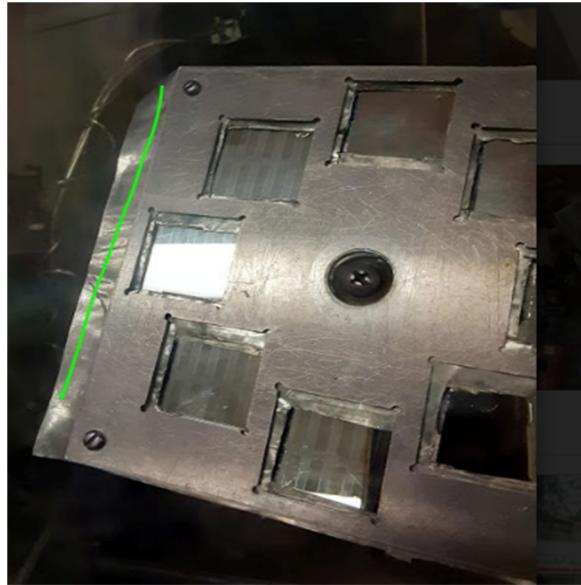


Figure 3.16 Échantillons stabilisés sur le nouveau port-échantillon

Nous présentons à la Figure 3.17 les courbes XRD des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sur ce port-échantillon. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 3.17, les pics des deux échantillons sont similaires pour la majorité d'entre-eux. Ceci prouve donc que le fait que d'avoir fixé les échantillons avec nouveau port-échantillon a limité la variation dans les phases et offre une meilleure reproductibilité à la co-évaporation. Si cela est vrai pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, c'est d'autant plus vrai pour $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Nous n'avons donc pas produit des mesures avec $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ ni $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, car le principe s'appliquant à $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ s'applique aussi à $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ et à $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Cela étant dit, nous allons nous intéresser maintenant à l'effet du recuit des couches sur la cristallinité de celles-ci et nous verrons aussi comment l'environnement du recuit peut annuler les différences entre les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et donc contrebancer l'instabilité des échantillons en question.

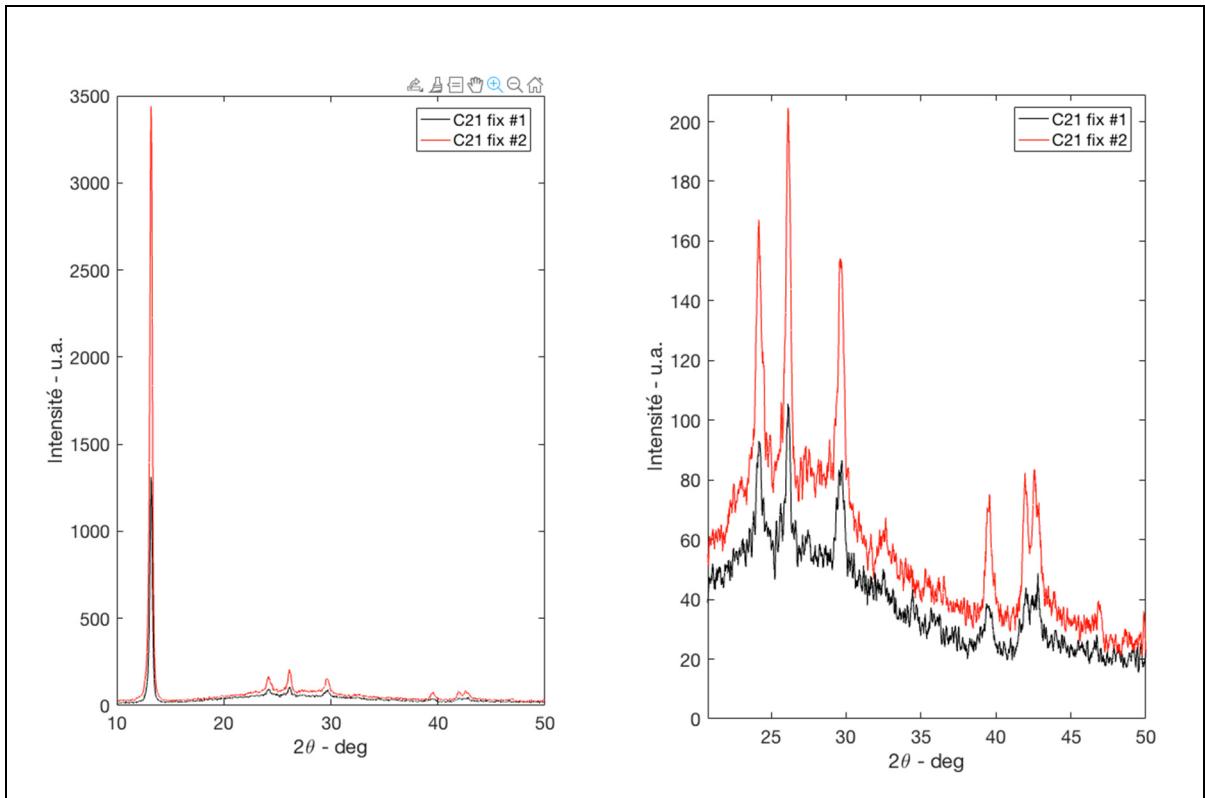


Figure 3.17 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixées

3.2.2.2 Température de recuit

Dans cette section nous allons étudier l'effet de la température sur la cristallinité des couches synthétisées. Les données suivantes appartiennent aux échantillons recuits dans une boite à gants, sur une plaque préchauffée à la température désirée. Une fois le temps de recuit atteint, les échantillons furent retirés et refroidis à même le sol métallique de la boîte à gant. On peut dire qu'ils ont subi une trempe rapide. La Figure 3.18 présente les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuites à 160°C pendant 10 minutes et les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuites à 160°C pendant 30 minutes, toutes les deux déposées sur du verre.

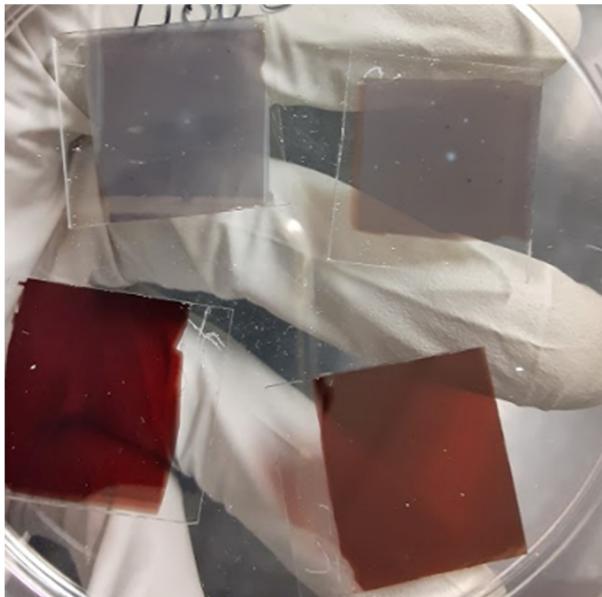


Figure 3.18 Image des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ (en bas) et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ (en haut) recuites

Pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, nous utilisons comme références 2 échantillons non fixés non recuits synthétisés à deux moments différents, soient $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$. Dans la Figure 3.19, nous présentons donc le pic principal de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$ pour différentes températures et temps de recuit. Comme on peut le voir à la Figure 3.19, pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$, on constate un décalage de $0,06^\circ$ vers la gauche pour le pic principal lorsqu'on chauffe à 180° C pendant 15 min et une augmentation du pic à $13,28^\circ$ lorsqu'on chauffe à 180° C pendant 15 minutes. Or, pour l'échantillon #2, non seulement il n'y a pas de décalage entre les pics, mais et le pic à $13,28^\circ$ diminue avec la température et le temps de recuit. Pour mieux comprendre pourquoi deux échantillons de même type ont des spectres aussi différents en fonction du temps et la température de recuit, intéressons-nous à la Figure 3.20 où nous y présentons les pics secondaires des deux échantillons.

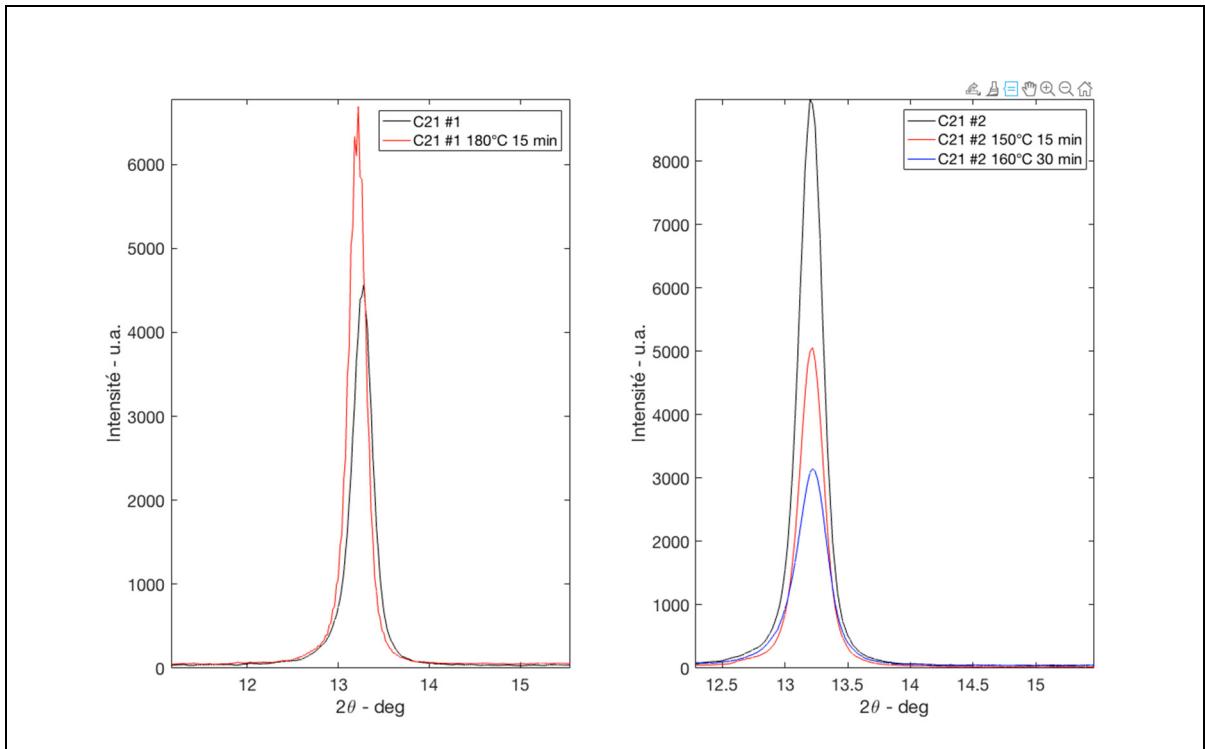


Figure 3.19 Pics principaux des spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuites à différentes températures et différents temps

Dans la Figure 3.20, on constate d'emblée que $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$ non recuit n'a pas de pics d' AgI et pas de pics exclusifs à Ag_2BiI_5 , ce qui est le contraire de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ non recuit. Donc, à la base, les deux échantillons n'ont pas les mêmes plans et donc ne sont pas au même niveau de cristallisation de la phase Ag_2BiI_5 . De plus, avec le recuit, les pics d' AgI de l'échantillon #1 ne sont pas décalés tandis que tous les pics du même échantillon le sont. En effet, les pics subséquents à $13,28^\circ$ ont tous un décalage d'au moins $0,08^\circ$ vers la gauche. En fait, AgI est très stable (température d'évaporation $> 400^\circ \text{C}$, à une pression d'environ 3 mbar) comparé à BiI_3 qui s'évapore autour de 200°C à la même pression. Le décalage vers la gauche (diminution de l'angle) insinue une augmentation du paramètre de maille de la matrice, donc une expansion de la matrice. Cependant, on devrait retrouver un décalage vers la droite plutôt que vers la gauche, car les échantillons sont rapidement refroidis, ce qui implique la contraction de la matrice. Toutefois, remarquons que les pics de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ recuit sont plus proches de la phase Ag_2BiI_5 que les pics de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ non recuit. Ainsi, il est fort probable que le

décalage observé soit dû à l'agitation thermique de BiI_3 causant une réorganisation des plans de la matrice.

Quant à l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$, lorsqu'on le chauffe, on constate que les plans de la phase Ag_2BiI_5 apparaissent à partir de 160°C . Remarquons par contre que pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$ 160°C 30 min, la largeur des pics apparus est plus grande que celle des pics de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ recuit et non recuit, insinuant ainsi que la taille moyenne des cristallites est plus petite dans l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$ 160°C 30 min que dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ 180°C 15 minutes. Remarquons aussi l'absence du pic principal d' AgI à $24,12^\circ$ et du pic à $46,00^\circ$, qui implique la présence d'une phase AgI incomplète dans $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$ 160°C 30 minutes comparé à $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#1$ 180°C 15 minutes où tous ces deux pics sont très présents. Ainsi, le recuit à 180°C de l'échantillon $\#1$ pendant 15 minutes n'a pas permis d'obtenir une phase cristalline Ag_2BiI_5 pure. Cela est probablement due à l'évaporation de BiI_3 et/ou au temps de recuit. En effet, étant donnée la température imposée, il est fort probable qu'une fraction non négligeable de BiI_3 se soit évaporée pendant le recuit, ce qui disproportionna l'échantillon et ne permit pas d'obtenir une phase Ag_2BiI_5 pure.

En conclusion, il paraît clair que l'effet du recuit sur la cristallisation d'une couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ dépend en soi du niveau de cristallisation de cette couche. Si la couche est déjà avancée dans la synthèse de sorte que plusieurs plans principaux et/ou secondaires de la phase Ag_2BiI_5 sont présents, alors le recuit thermique favorise la croissance selon ces plans-là et conserve la phase de AgI initialement présente aussi peut que la température soit maximale 180°C . Au-delà de cette température, l'évaporation thermique de BiI_3 domine sur la cristallisation. Par contre, si dans l'échantillon initialement la phase Ag_2BiI_5 n'est pas avancée, alors le recuit thermique permettra une croissance moins sélective des plans de la phase Ag_2BiI_5 . En effet, l'on le voit par la diminution de l'intensité du pic à $13,28^\circ$ dans l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C} \#2$, voir la Figure 3.19. Cependant, il clair que dans ce cas la taille des cristallites est plus petite que dans le cas où l'échantillon présentait déjà une phase Ag_2BiI_5 plus avancée initialement. Nous supposons qu'en augmentant le temps de recuit, nous pourrons faciliter davantage la croissance des cristallites. Ce que nous verrons dans les prochaines sections.

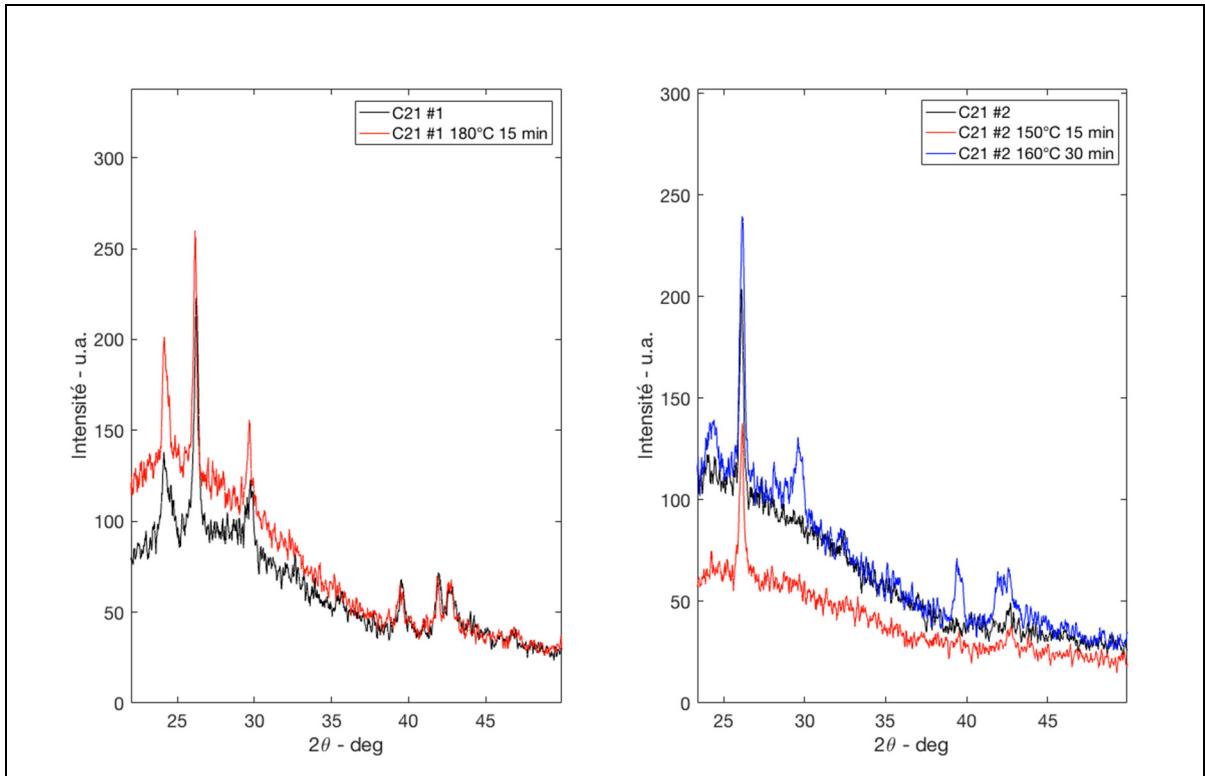


Figure 3.20 Pics secondaires XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuites à différentes températures

Pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, les mêmes températures et temps de recuit ont été utilisés et les résultats sont présentés à la Figure 3.21 et à la Figure 3.22. On peut clairement observer la transition de phase et remarquer qu'elle se produit dans les conditions de 160° C 30 min et 180° C 15 min. Cette phase Ag_2BiI_5 est bien plus pure et complète que celles de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ #1 et #2 recuits, car les proportions en mode séquentielle sont mieux contrôlées. On peut observer dans la Figure 3.21 b) et c) que 150° C de recuit pendant 15 minutes ne suffit pas pour effectuer la transition complète et qu'avec 180° C 15 min apparaît un pic d' AgI à 39,66° ce qui n'est pas le cas avec 160° C 30 min. De plus, c'est seulement sous cette condition qu'apparaît un plan à 44°. On peut donc conclure que la condition de 160° C 30 min est la meilleure pour avoir la phase la plus complète obtenir Ag_2BiI_5 .

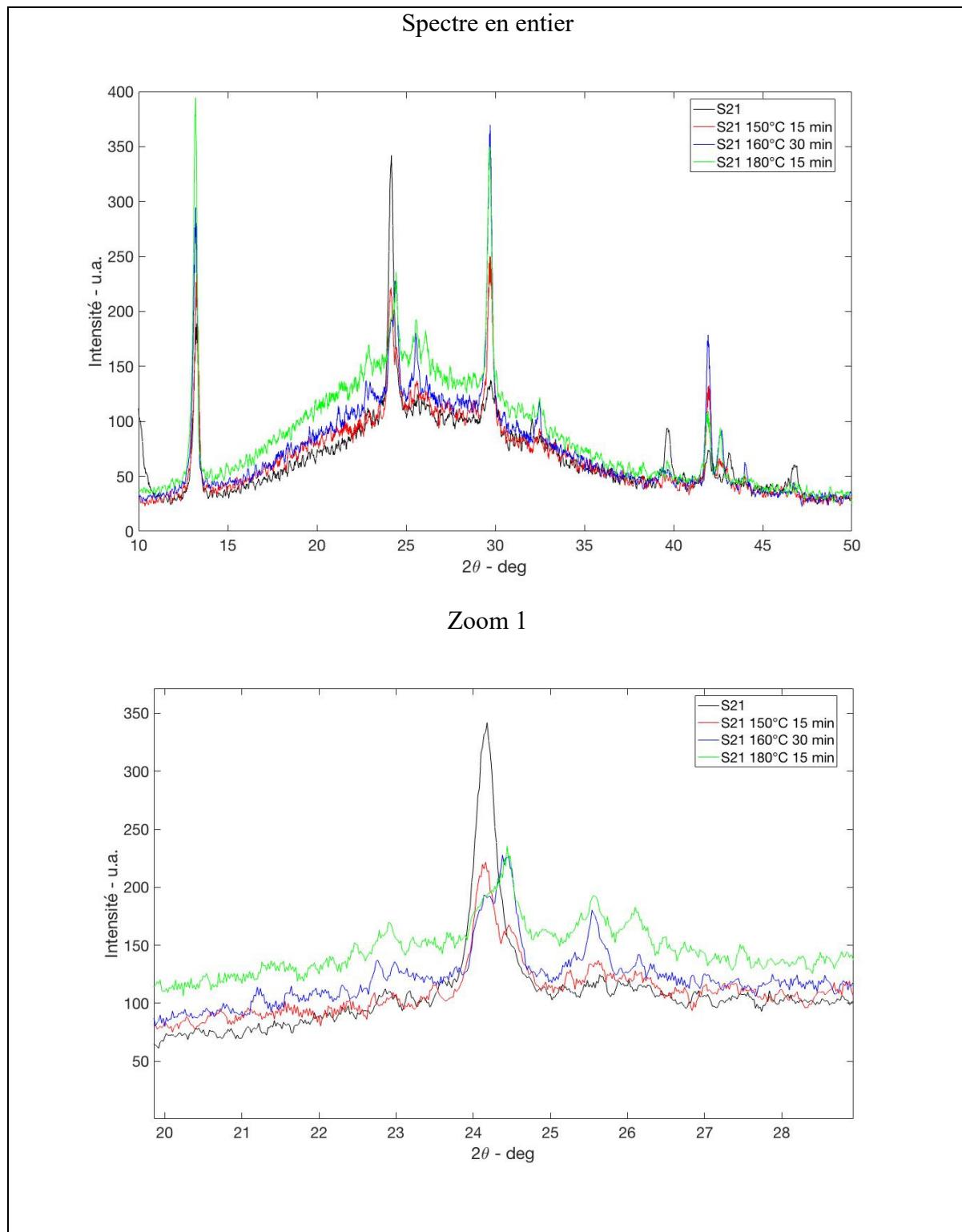


Figure 3.21 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{S}$ à différentes températures

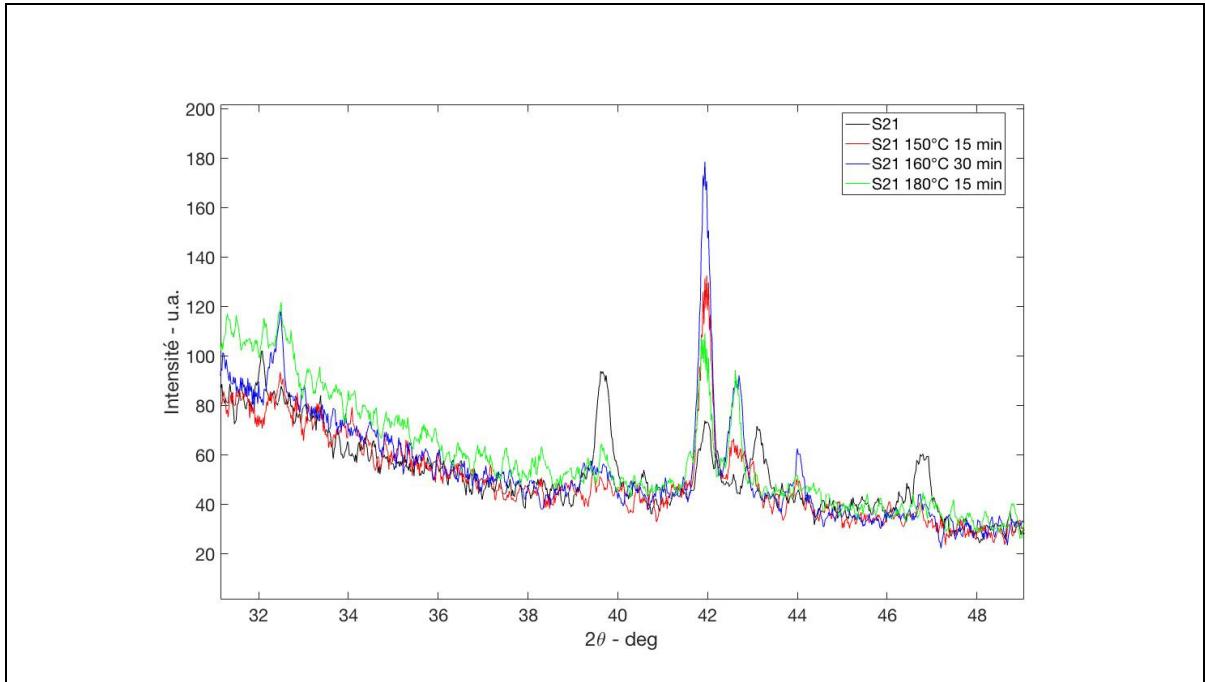


Figure 3.22 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ à différentes températures zoom 2

Ainsi, lorsqu'on souhaite diminuer l'évaporation de BiI_3 et produire une phase Ag_2BiI_5 plus pure et complète, il est nécessaire de réduire la température de recuit et d'augmenter le temps de recuit. Il serait intéressant d'étudier le temps minimal nécessaire pour atteindre cet objectif avec 160° C, ce que nous ferons dans la prochaine section.

Pour $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, on peut remarquer d'emblée la non-pureté de la phase Ag_2BiI_5 . En effet, un regard à la Figure 3.23 et à la Figure 3.24 permet de déduire, que la phase est très riche en AgI , car il y a plusieurs pics associés. Il pourrait s'agir en fait de la phase AgI contenant certains plans de Ag_2BiI_5 . Remarquons qu'il y a plus de pics d' AgI avec les températures 160° C et 180° C, ce qui est due à la volatilité de BiI_3 . Ainsi, il semble que si nous voulions faciliter la complète synthèse de Ag_2BiI_5 , il faut diminuer d'avantage la température des échantillons $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ ($< 150^\circ \text{C}$) et allonger le temps afin d'optimiser la cristallisation.

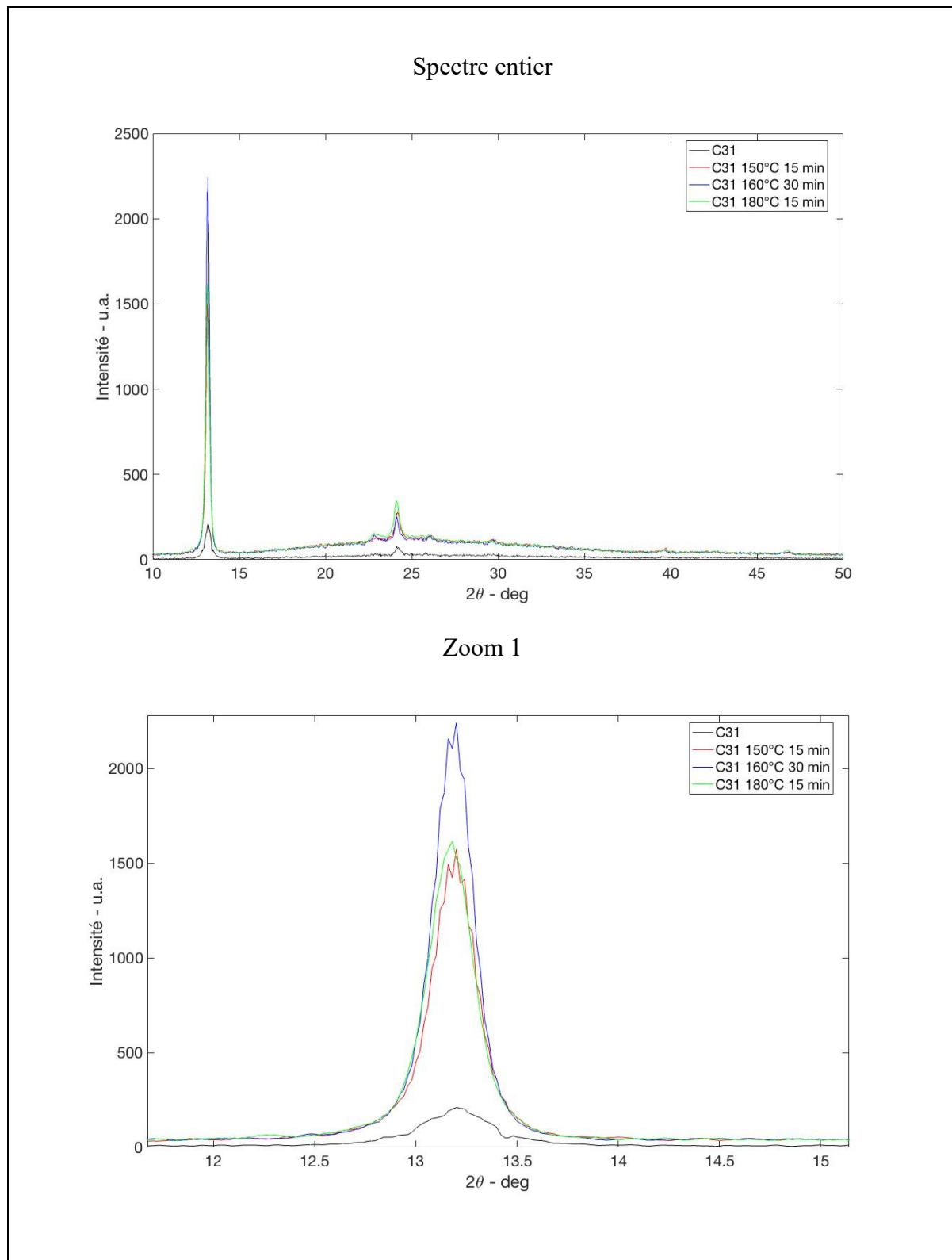


Figure 3.23 Spectres XRD des couches Ag₃BiI₆C à différentes températures

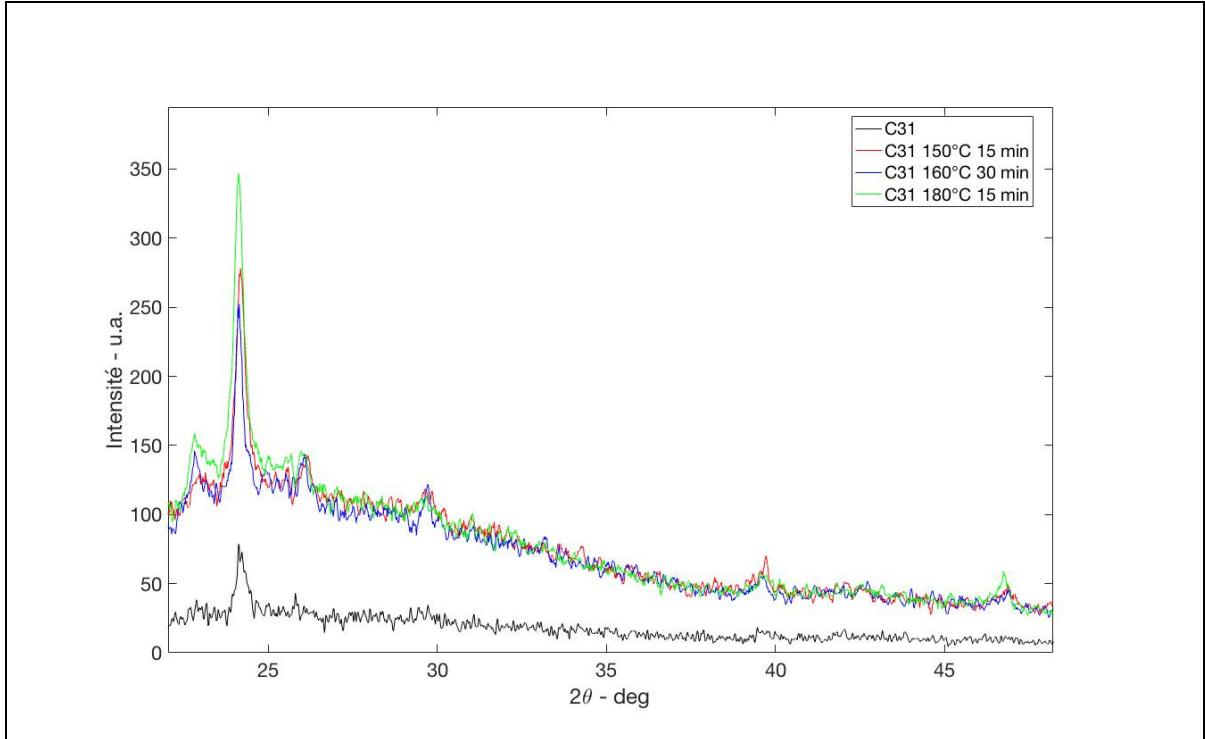


Figure 3.24 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ à différentes températures Zoom 2

3.2.2.3 Effets des conditions ambiantes

Les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ sont tous recuites à la même température et dans 3 environnements différents soient : sous azote, sous azote combiné à des vapeurs de solvants et finalement en présence d'air. La raison principale de ces expériences est de sonder l'effet de l'environnement lors du recuit thermique. Commençons par analyser les spectres des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sous les trois environnements cités. La Figure 3.25 présente les spectres XRD résultant des expériences mentionnées.

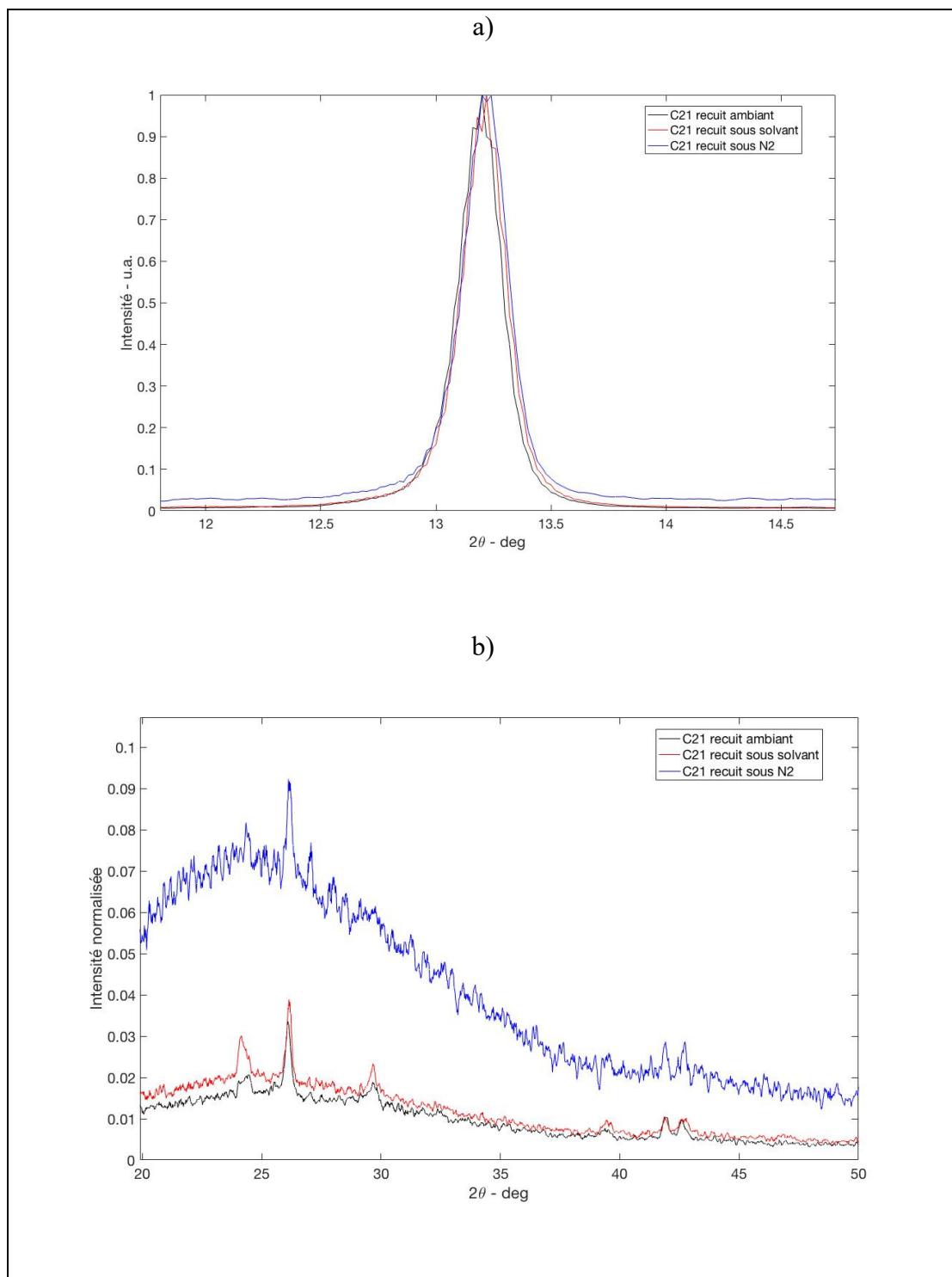


Figure 3.25 Spectres XRD des couches Ag₂BiI₅C en fonction de l'environnement de recuit

Dans la Figure 3.25, si on ignore le décalage systématique des pics entre-eux, on constate que l'échantillon recuit à l'air comporte moins de pics reliés à AgI que l'échantillon recuit sous azote. En effet, le pic principale de AgI à 24,12° moins intense dans l'échantillon recuit à l'air que dans les deux autres échantillons. Notons que chaque pic a est normalisé par rapport au pic dominant de l'échantillon à 13,28°. Il est difficile d'associer une raison physique à cela, car l'azote réagit très peu avec la couche, ce qui sera le contraire de l'air étant donné que BiI₃ est un matériau sensible à l'eau, l'oxygène et la lumière ce qui n'est pas le cas d'AgI. Ainsi, l'absence de ce pic sera justifiée par la différence de proportions entre les échantillons lors de la synthèse, car les expériences étaient réalisés avant la fixation du port-échantillon. Il en est ainsi aussi pour les expériences Ag₂BiI₅S et Ag₃BiI₆C à venir. Notons, cependant, que cette constatation générale concernant la similitude des pics dans les trois environnements implique que les échantillons déposés en co-évaporation seraient assez stables dans les conditions ambiantes, comme l'affirme d'ailleurs Ghosh et al (Ghosh et al., 2018).

Quant aux échantillons Ag₂BiI₅S, les spectres XRD obtenus sont présentés à la Figure 3.26.

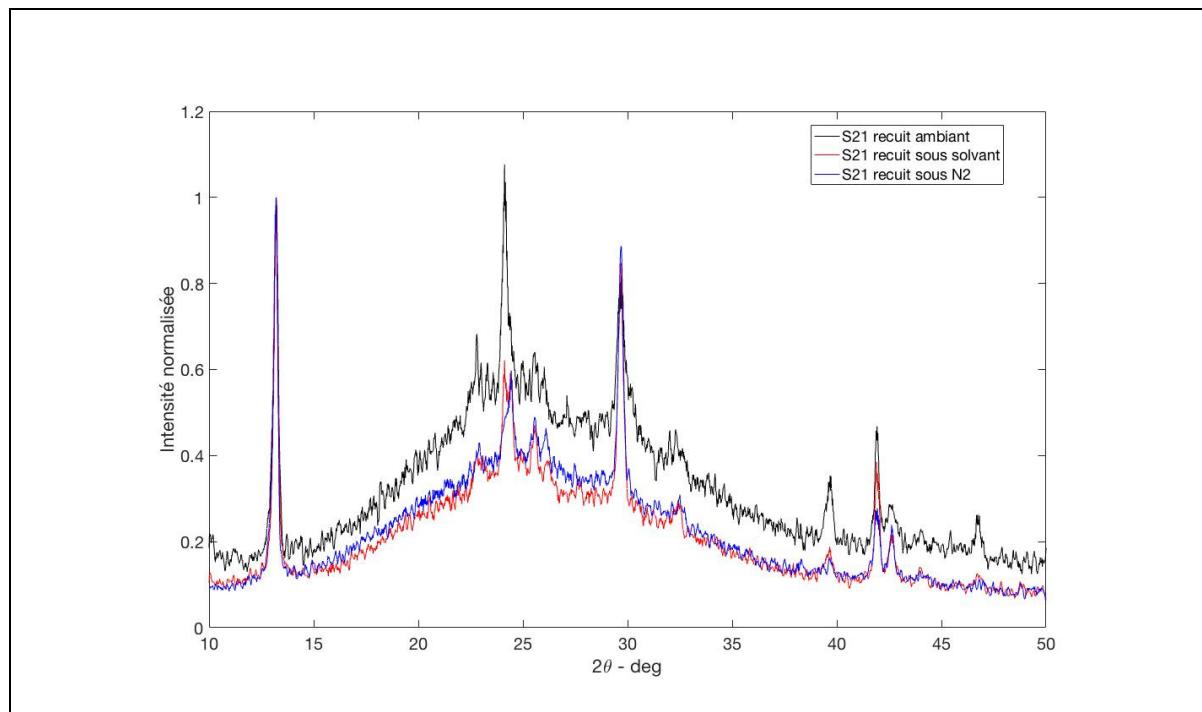


Figure 3.26 Spectre XRD des couches Ag₂BiI₅S en fonction de l'environnement du recuit

D'emblée, on constate une claire différence dans l'apparition des pics en fonction de l'environnement. En effet, pour le recuit ambiant le pic principal d'AgI est le deuxième pic le plus intense du spectre, tandis que pour les autres environnements, il s'agit du 2^e pic principal de la phase Ag₂BiI₅. De plus, on remarque que les pics d'AgI de AG2BII5S ambiant sont bien plus intenses que les pics d'AgI dans les deux autres environnements toutes proportions gardées. Finalement, remarquons que le pic principal d'AgI (à 24,12°) diminue d'intensité sous azote et solvants pour presque disparaître dans un environnement pur d'azote, laissant la place au pic à 26,1° typique de la phase Ag₂BiI₅.

Ainsi, on peut conclure que lorsque la couche est synthétisée en mode séquentielle, pour atteindre une phase Ag₂BiI₅ plus complète, il est nécessaire de faire un recuit dans un environnement pure ou sous azote. En effet, la cristallisation des couches en mode séquentielles est limitée par la diffusion vu que les précurseurs (AgI et BiI₃) sont empilés mécaniquement l'un sur l'autre. Qui dit diffusion, dit temps de diffusion et longueur de diffusion. On peut donc comprendre que dans l'air, deux principaux phénomènes sont en compétition soit la dégradation de BiI₃ par l'oxygène et l'eau et la diffusion de BiI₃ et AgI. Sachant que AgI est plus stable que BiI₃ aux températures de recuits utilisées, il est clair que les réactions de dégradations de BiI₃ seront accélérées par la température au détriment de la diffusion de BiI₃, ce qui ralenti la cristallisation. À l'inverse, dans un environnement pur d'azote, la diffusion a le temps de se produire et de favoriser une meilleure cristallisation. La preuve est que dans un environnement mixte (azote + vapeurs des solvants), on remarque une cristallisation incomplète.

Cela étant dit, il est clair que les couches synthétisées Ag₂BiI₅C sont moins influencées par l'environnement. Si l'on fait abstraction de la différence réelle des proportions entre le mode co-évaporation et séquentielle, on peut émettre l'hypothèse que dans le mode co-évaporation, le mélange des deux vapeurs implique une proximité physique des précurseurs de sorte que la cristallisation n'est plus limitée par la diffusion. Ainsi, malgré la présence d'air et d'eau, la cristallisation gagne sur la dégradation du BiI₃.

Quant aux échantillons $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, les résultats de diffraction sont présentés à la Figure 3.27.

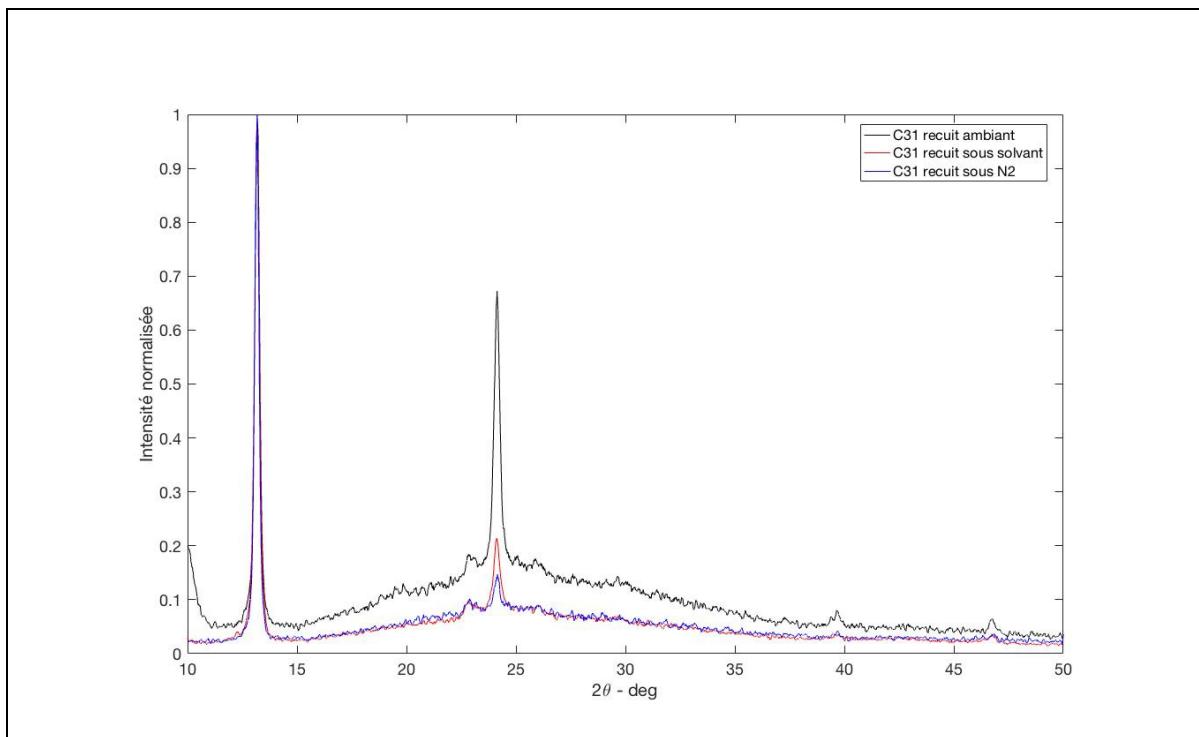


Figure 3.27 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ en fonction de l'environnement de recuit

Une constatation étonnante est que les pics d' AgI réduisent en intensité en fonction de la pureté de l'environnement. Ainsi, il semble que la phase d' AgI soit moins présente dans un environnement d'azote que dans l'air. Cette constatation vient appuyer l'idée selon laquelle, la cristallisation des échantillons est ralentie par l'eau et l'oxygène due à la dégradation de BiI_3 . Cependant, $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ étant un échantillon synthétisé en mode co-évaporation, on devrait s'attendre à des résultats similaires à ceux de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, c'est-à-dire un changement non significatif des pics principaux en toutes proportions gardées. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que vu la différence des proportions entre les deux échantillons une partie non négligeable de BiI_3 ne réagit pas avec AgI formant ainsi des îlots plus disposés à réagir avec l'environnement.

Cela étant dit, la méthode séquentielle vu qu'elle permet un meilleur contrôle des proportions, permet d'avoir une phase Ag_2BiI_5 plus pure et plus complète. Cependant, la volatilité de BiI_3

implique tout de même son évaporation durant le recuit ce qui implique une certaine quantité d'AgI non synthétisée au sein de la matrice Ag₂BiI₅. Pour pallier ce problème, il serait donc utile de recuire les échantillons sous de la vapeur BiI₃. C'est que nous abordons dans la prochaine section.

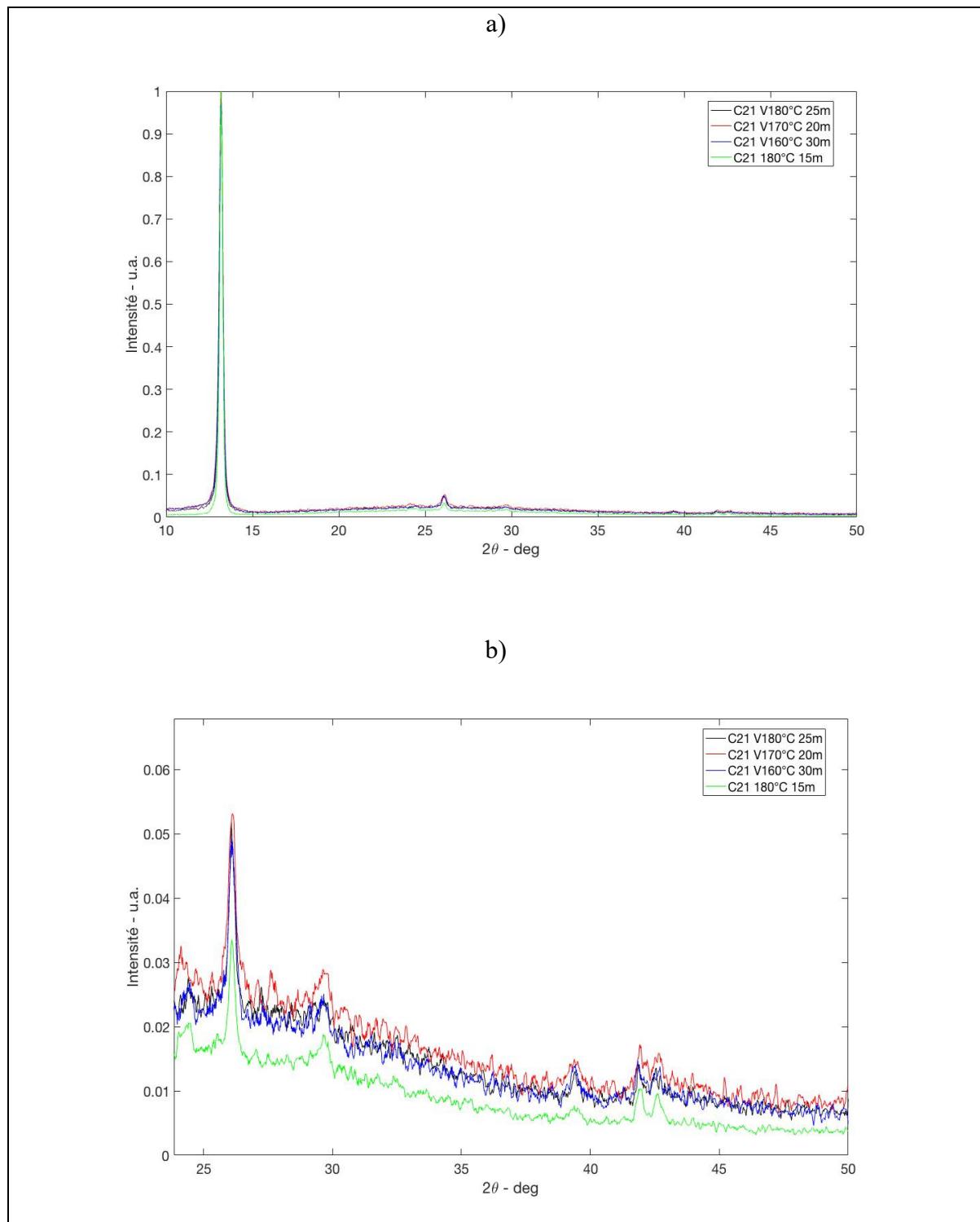
3.2.2.4 Recuit sous vapeur de BiI₃

Pour les expériences sous vapeur de BiI₃ nous avons utilisé une fournaise de CVD (chemical vapour deposition) ayant 5 sections distincts, modèle OTF-1500X-Z5, voir Figure 3.28. Dans chacun des sections, nous appliquions une température distincte. La deuxième section à gauche comportait la poudre de BiI₃ et était chauffée à 180° C tandis qu'une autre section à droite fut chauffée successivement à 180° C puis 170° C et 160° C. Nous voulions nous assurer de l'uniformité de la température lors du recuit, de sorte que nous avons laissé une section vide entre la poudre et les échantillons recuits. Un flux d'argon était introduit dans la fournaise afin de réduire la présence de l'air. Le temps auquel les échantillons sont restés aux températures 180° C, 170° C et 160° C ont varié respectivement de 25, 20 et 30 minutes. Notons cependant que ce temps ne comprend pas le temps de chauffage des sections. Idéalement on veut que le temps de chauffage soit le plus bas possible, cependant imposer un temps de chauffage, très bas surtout avec les températures fixées, induira un dépassement des températures, car il bien connu que la température lue par les thermocouples n'est pas à la seconde près la même que celle imposée par le contrôleur de l'appareil. Ainsi, le temps de chauffage lors de l'expérience était pour 180° C, 170° C et 160° C respectivement de 24, 20 et 20 minutes. Les échantillons, une fois le temps de recuit atteint sont immédiatement sortis du tube CVD et refroidis à la température ambiante.



Figure 3.28 Four CVD à 5 compartiments de chauffage

La Figure 3.29 présente les résultats pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sous vapeurs de BiI_3 . On peut remarquer qu'en général les pics qu'on retrouve pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sans vapeur 30 minutes sont les mêmes que les pics de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuits sous vapeurs.

Figure 3.29 Spectres XRD des couche Ag₂BiI₅C sous vapeur de BiI₃

Notons que contrairement à l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ 180° C 15 minutes à l'air, les échantillons recuits avec vapeurs ont plus de pics étrangers. La présence de tous ces pics étrangers est sûrement reliée aux impuretés introduit par la méthode. En effet, dépendamment de la propreté du tube CVD et/ou du port-échantillon lors de l'expérience, car la méthode de nettoyage de ces derniers n'était pas adéquate (lavage à l'eau chaude au bicarbonate et au savon, suivi d'un séchage au chaud). Nous pouvons aussi conclure que, pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, le fait d'ajouter la vapeur de BiI_3 n'a pas permis d'obtenir une phase 2 :1 plus complète. Cela s'explique par le fait que l'échantillon est très riche en BiI_3 . En effet, si déjà sans vapeurs, le recuit thermique ne permettait pas de réduire la concentration de BiI_3 suffisamment de sorte à obtenir une phase riche en AgI , il est clair que ce n'est pas sous la vapeur de BiI_3 que cela aurait été possible. Donc, il aurait fallu recuire sous vapeurs d' AgI . Cependant, la température d'évaporation d' AgI étant au-dessus de 400° C et requiert donc un montage plus adapté que celui utilisé ici afin de ne pas allonger d'avantage les temps de recuits.

Quant aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, comme on s'y attendait, le fait que le recuit se produise à l'air a accéléré la dégradation des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$.

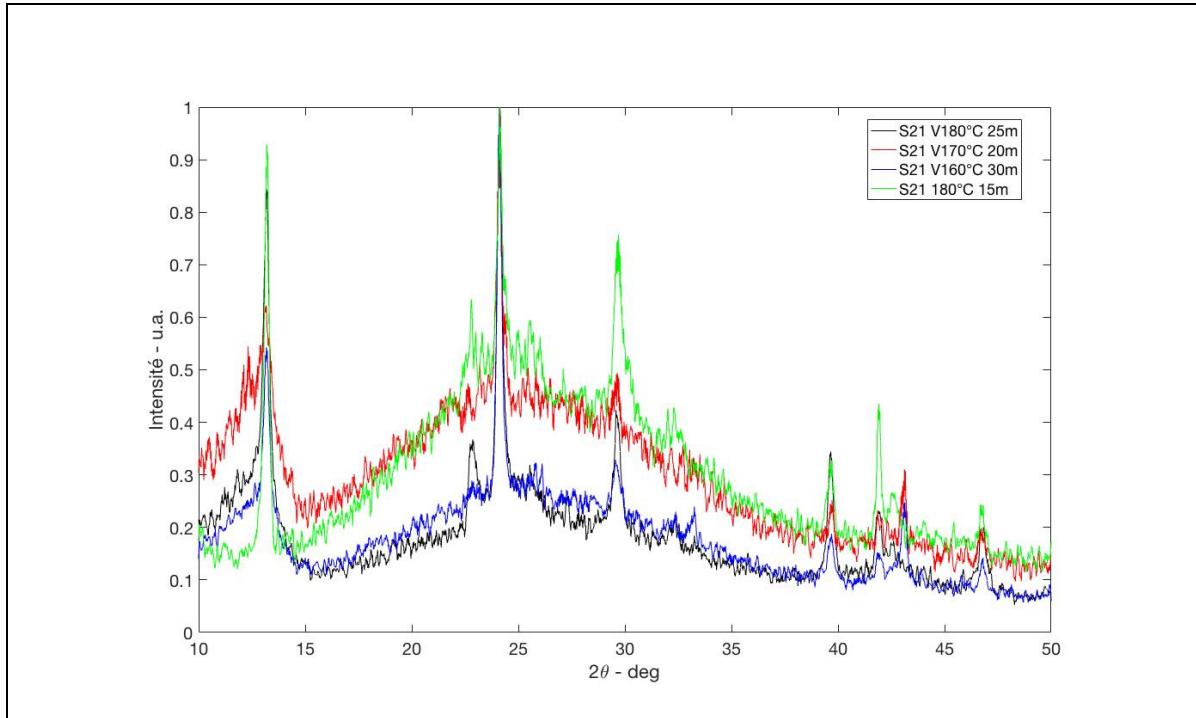


Figure 3.30 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sous vapeur de BiI_3

Comme on peut le voir à la Figure 3.30, bien que la vapeur de BiI_3 soit présente pour compenser la perte d'évaporation venant de l'échantillon, le pic principal à $13,22^\circ$ de la phase Ag_2BiI_5 est réduit avec la température et le temps de recuit et donne place au pic principal d' AgI à $24,12^\circ$. En effet, en comparant l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 180° C 15 minutes à l'air, par rapport aux échantillons de vapeurs, on remarque que le pic principal d' AgI est le plus important. Notons que le pic de AgI à $22,78^\circ$ est présent pour l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ $V180^\circ \text{ C}$ 25 minutes et absent pour AG2BII5S $V160^\circ \text{ C}$ 30 minutes et que tous les pics d' AgI sont plus intenses pour l'échantillon de 180° C que pour 160° C . Ainsi, comme avancé avant, l'augmentation de la température à 180° C réduit davantage la présence de BiI_3 , même lorsque les échantillons baignent dans la vapeur BiI_3 . Cette température n'est donc pas idéale pour le recuit des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Aussi, il est clair que pour éviter une dégradation rapide il aurait été préférable d'opérer sous atmosphère inerte.

Remarquons aussi que les pics d' AgI sont le moins intenses pour l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ $V170^\circ \text{ C}$ 20 minutes. Il s'agit ici du fait que le temps réel de l'expérience à cette température était de

40 min, comparativement à celui de 180° C et 160° C qui était respectivement 49 et 50 min. Ainsi, il apparaît évident que plus longtemps est exposé l'échantillon plus de perte de BiI₃ résultant ainsi à une augmentation des pics d'AgI.

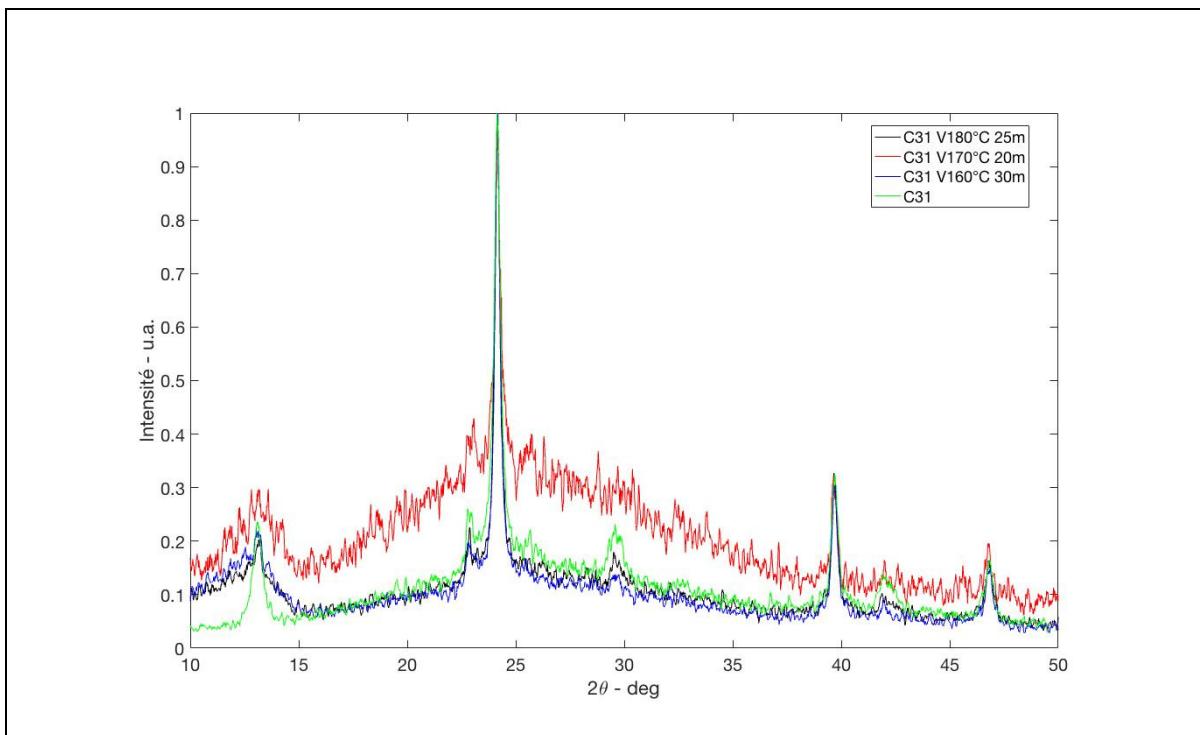


Figure 3.31 Spectres XRD des couches Ag₃BiI₆C sous vapeur BiI₃

Finalement concernant les couches Ag₃BiI₆C, comme on peut le remarquer sur la Figure 3.31, malgré la vapeur de BiI₃, le fait de recuire les échantillons pendant 40, 49 et 50 min fait diminuer la proportion de BiI₃ de sorte que la phase de AgI prenne le dessus. Remarquons que le spectre présenté à la Figure 3.31 est similaire au spectre de Ag₃BiI₆ tel que présenté dans la Figure 3.11. Ainsi, l'ajout de vapeurs BiI₃ n'a pas permis d'obtenir une phase 2:1, mais plutôt 3:1, car l'évaporation de BiI₃ provenant de l'échantillon domine sur le dépôt de la même vapeur et cristallisation. Remarquons que les températures 160° C et 180° C donnent des résultats similaires au niveau de l'intensité relative des pics.

Il est clair que comme pour les échantillons Ag₂BiI₅S que l'expérience sous vapeurs BiI₃ de Ag₃BiI₆C doit être produite sous gaz inerte afin de ralentir la dégradation de la couche.

Cependant, sachant que BiI_3 est très corrosif, cela représente un risque pour les instruments au sein des boites-à-gants. Ainsi, pour obtenir une phase Ag_2BiI_5 complète en co-évaporation, il faut plusieurs itérations en changeant les proportions des capteurs et en mesurant les spectres XRD.

3.2.2.5 Temps de recuit optimal

Dans cette section nous présentons l'effet du temps de recuit sur la cristallinité des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Nous n'avons pas conduit d'expériences pour C31, car aux vues des expériences précédentes, l'augmentation du temps dans ces échantillons induira nécessairement une diminution de BiI_3 et ne favorisera pas réellement la formation de la phase Ag_2BiI_5 . Pour cette expérience les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sont recuit sous azote et vapeurs de solvants et ceux $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sous azote pur, à la température de 160° C. Comme nous l'avons vu précédemment cette température est suffisante pour obtenir une phase complète.

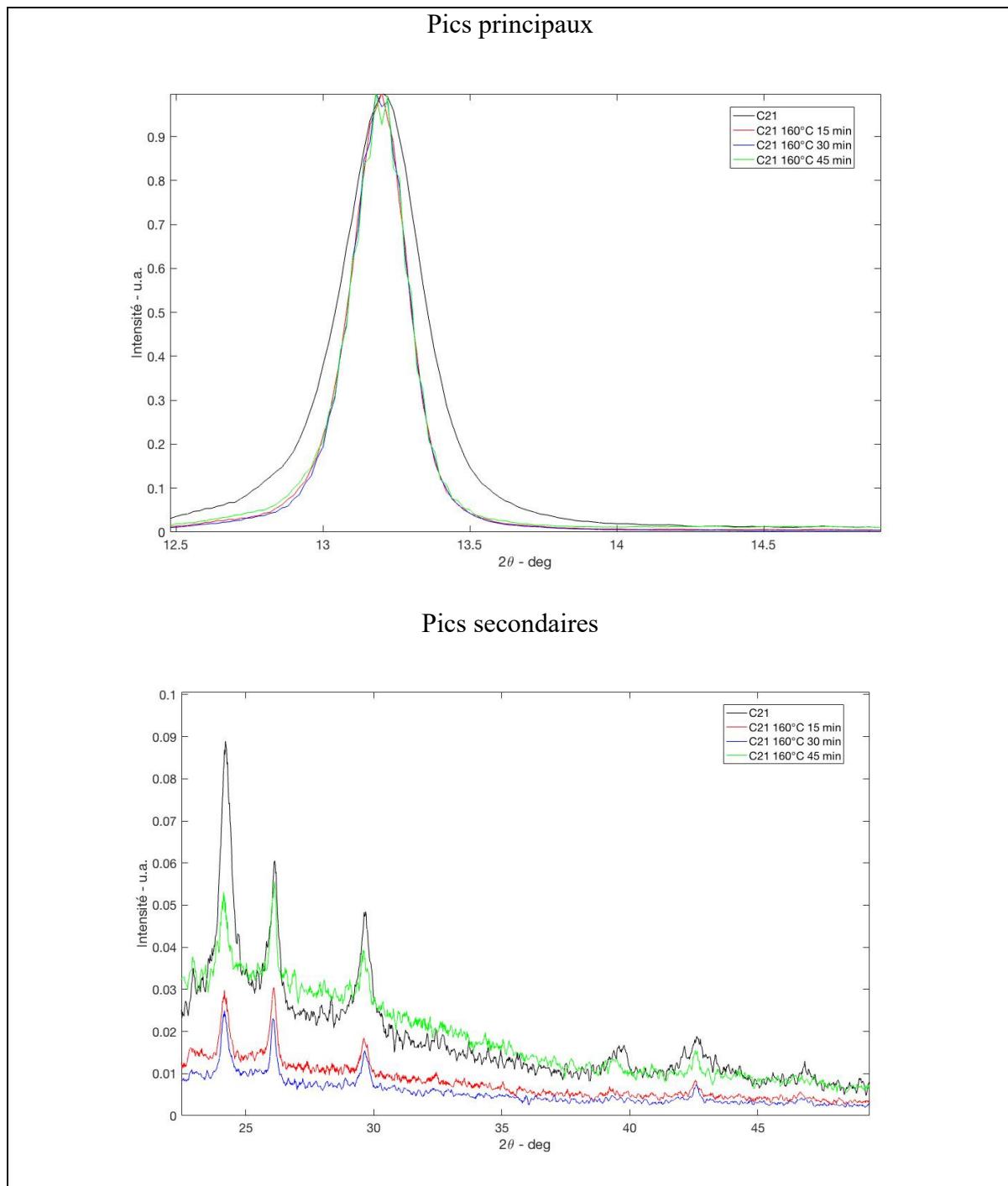


Figure 3.32 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ à différents temps de recuit

Comme on peut le voir dans la Figure 3.32, le pic à $13,22^\circ$ de la phase Ag_2BiI_5 se rétrécit en largeur, ce qui implique que la taille moyenne des cristallites augmente avec le temps de recuit.

Cela est une indication qu'avec le recuit effectué il y a croissance des cristaux diffractant de manière cohérente la lumière. On remarque dans ces échantillons la présence du principal de AgI, soit à $24,12^\circ$ ainsi que de ces pics secondaires. L'épaisseur de ces échantillons était environ 300 nm. L'épaisseur des échantillons jusqu'à présent étaient entre 100 et 200 nm. Ainsi, nous pensons que la grande présence d'AgI sur le spectre est tout simplement due à l'augmentation des épaisseurs. Cela dit, on remarque qu'avec le temps, le pic d'AgI décroît tout en laissant sa place au pic de la phase 2:1 à $26,1^\circ$, cependant cette décroissance est lente. Lorsqu'on compare les Figure 3.32 b) et Figure 3.33, on remarque pour 12 min de recuit, le pic à $26,1^\circ$ est déjà plus intense que le pic principal d'AgI, ce qui n'est pas le cas pour 45 min de recuit telle que montrée par la figure Figure 3.32 b). Ainsi, le temps de recuit est influencé par les proportions de l'échantillon. Ici, le changement de proportion est observé car les échantillons utilisé à la Figure 3.32 b) sont sur un port échantillon instable tandis que ceux de la Figure 3.33 sont sur un port-échantillon stable.

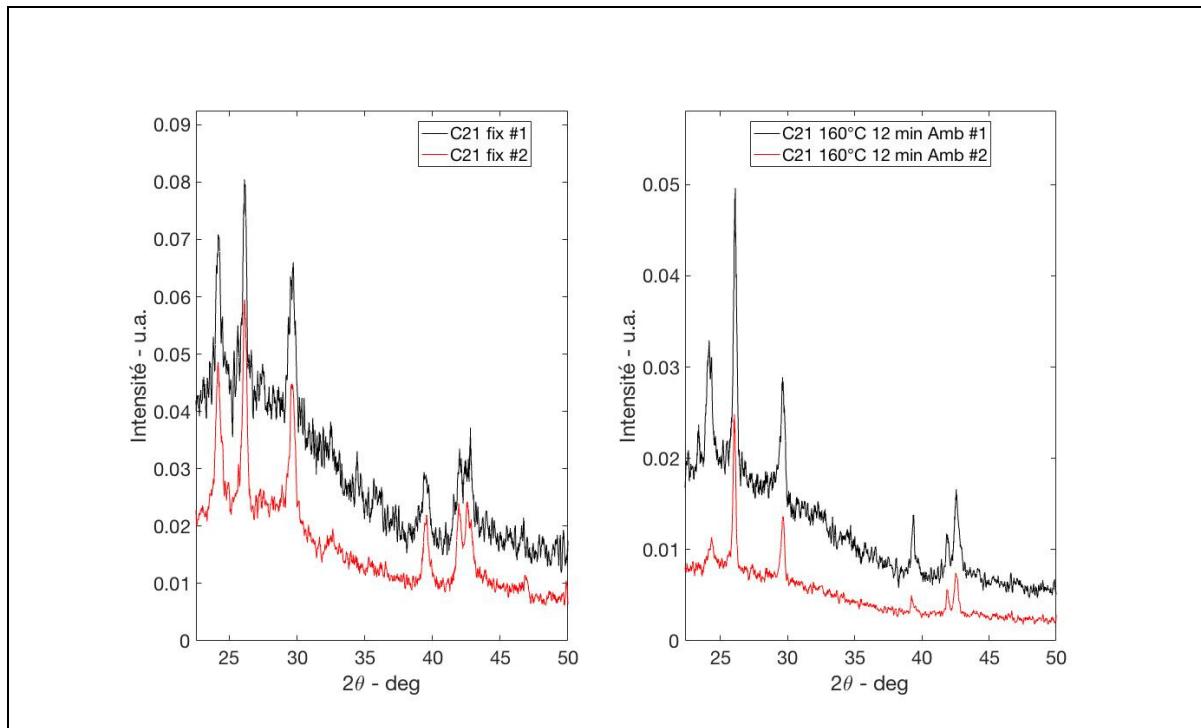
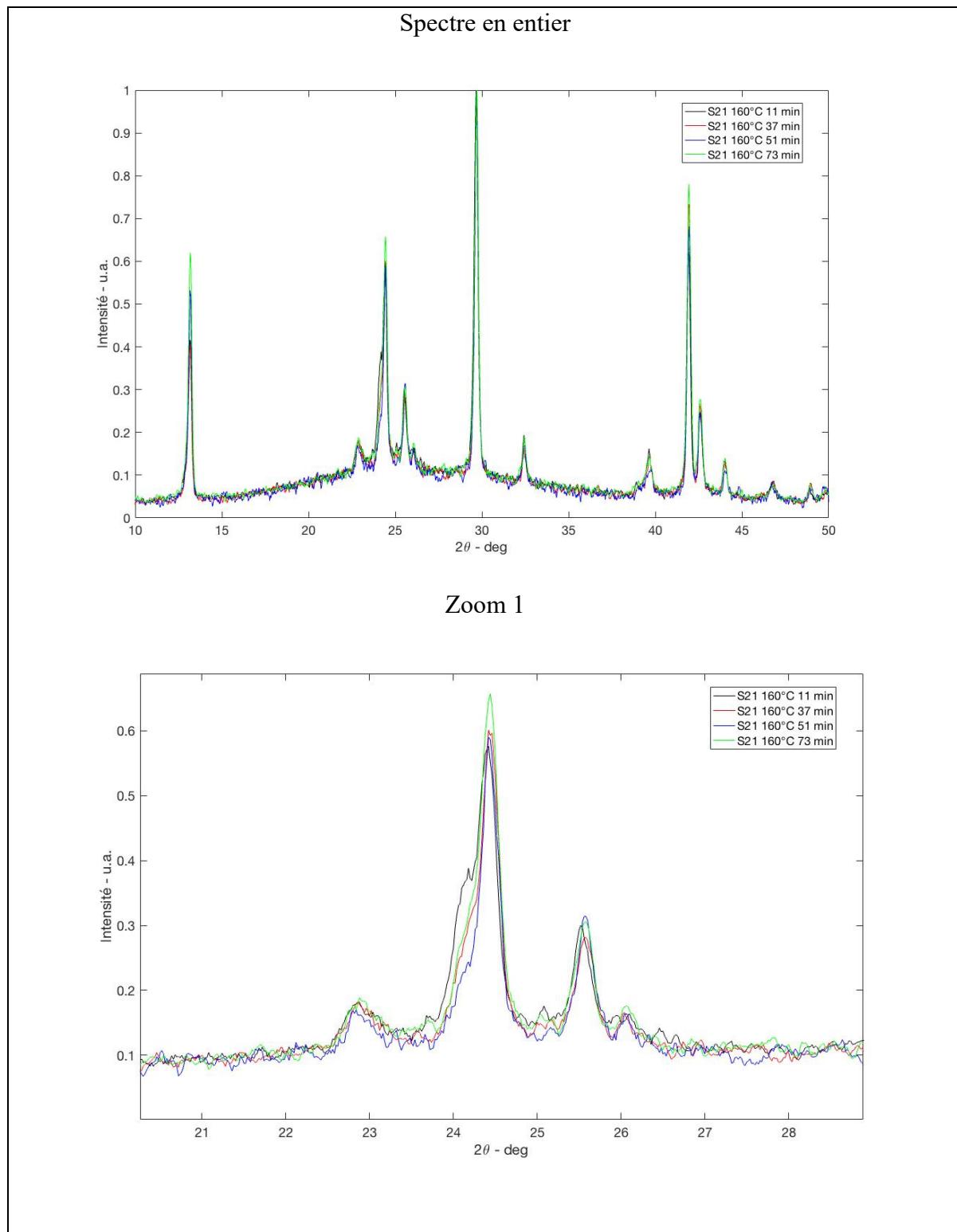


Figure 3.33 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes recuits ambients pendant 12 minutes

On peut remarquer qu'avant recuit, le pic à 24,1° est plus grand que celui à 26,1° dans l'échantillon de la Figure 3.32 b), ce qui est le contraire lorsque le port-échantillon est fixé, soit la Figure 3.33. Les deux échantillons ont approximativement la même épaisseur soit environ 300 nm. Toutefois, il est clair que le pic à 26,1° continue de grandir durant le recuit de sorte à réduire la présence du pic d'AgI. Ainsi, la nucléation est favorisée dans l'échantillon stable due à la présence non négligeable des plans associés au pic 26,1°. Conclusion, pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, le temps de recuit dépend principalement des plans déjà présents lors du dépôt en co-évaporation qui dépendent de la stabilité du port-échantillon. Il est clair qu'un recuit autour de 10 minutes est suffisant pour favoriser la synthèse d'une phase 2:1 incomplète. Cependant, remarquons comment pour deux échantillons stables, la proportion des pics peut changer drastiquement. En comparant, par exemple, les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe #1 et 2 recuits, on remarque que pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe #1, le pic principal d'AgI est environ la moitié de celui de la phase Ag_2BiI_5 à 26,1°. Or, pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe #2, ce même pic est environ le 1/5 du pic de la phase. Ainsi, on peut dire qu'un recuit autour de 10 minutes pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe #1 n'est pas suffisant pour réduire considérable le pic d'AgI, tandis que pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe #2 ça l'est. Le temps de recuit peut donc varier d'un échantillon à un autre. Ça l'a encore une fois un des désavantages de la méthode de co-évaporation, qui est relié à la reproductibilité des échantillons, malgré la fixation du port-échantillon.

Quant aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, on peut clairement observer que la cristallinité s'améliore avec le temps de recuit. En effet, si l'on se concentre sur le pic principal d'AgI à 24,1°, voir Figure 3.34 b), on remarque une diminution claire de l'intensité avec le temps de recuit. On peut conclure que le temps ayant la plus grande diminution est 51 min. De plus, à ce temps, les pics secondaires d'AgI sont les plus bas en intensité et les pics de la phase 2:1 sont très élevés.

Figure 3.34 Spectres XRD des couches Ag₂Bil₅S à différents temps de recuits

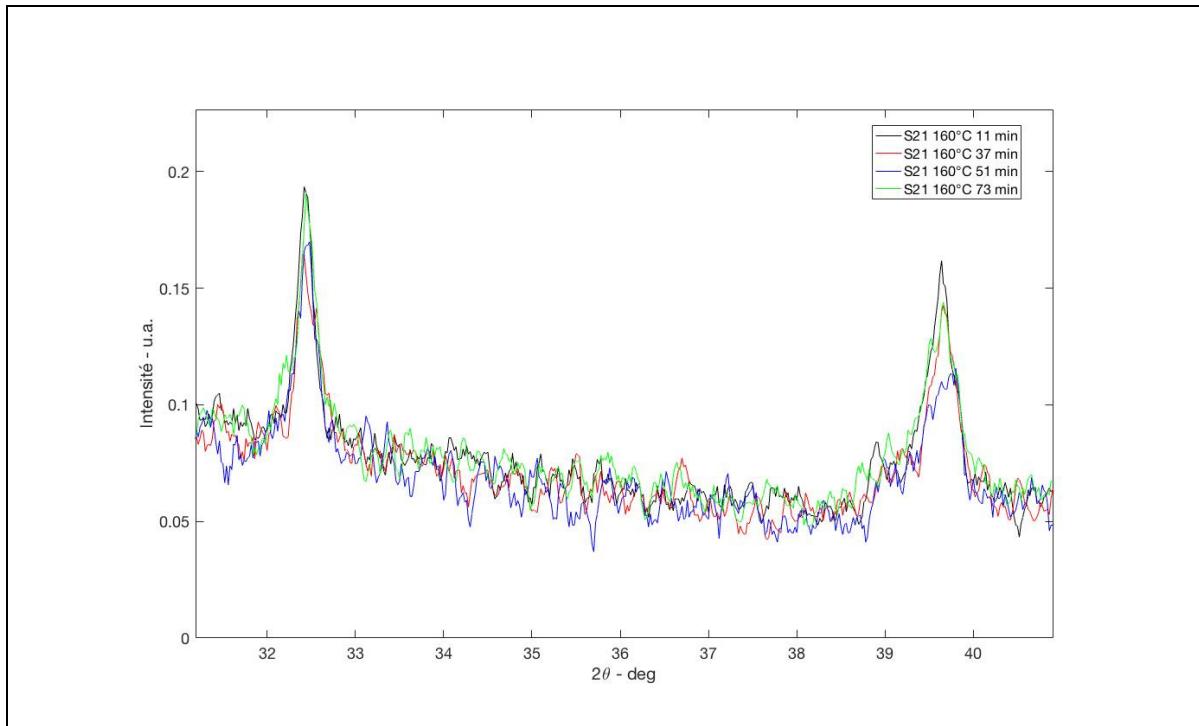


Figure 3.35 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ à différents temps de recuits zoom 2

Ainsi, il est clair que 50 min de recuit soit le temps idéal pour obtenir une phase Ag_2BiI_5 complète en tenant compte de l'épaisseur de l'échantillon soit environ 335 nm. Rappelons que les échantillons ont été recuit sous azote. Il est logique qu'avec l'augmentation de l'épaisseur, le temps de recuit nécessaire à la formation d'une phase complète augmente. À ce titre, nous présentons à la Figure 3.36, la comparaison du temps de recuit en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. On peut remarquer que le changement d'épaisseur de 150 nm à 335 nm, n'influence pas significativement le temps de recuit. En effet, comme on peut le remarquer, pour un échantillon de 150 nm, 30 min de recuit n'induit pas la diminution significative du pic principal d' AgI , ce qui est le cas pour l'échantillon de 335 nm qui est recuit seulement pendant 37 minutes. Ainsi, en doublant l'épaisseur on n'a pas induit une augmentation double du temps nécessaire à la purification de la phase Ag_2BiI_5 . On devrait s'attendre à une augmentation du temps de recuit avec des épaisseurs plus élevées. Cependant, augmenter l'épaisseur a un effet nocif sur les performances de la cellule si la mobilité de la couche est très basse. Ainsi, il sera important de sonder la mobilité de la couche et d'optimiser l'épaisseur en fonction.

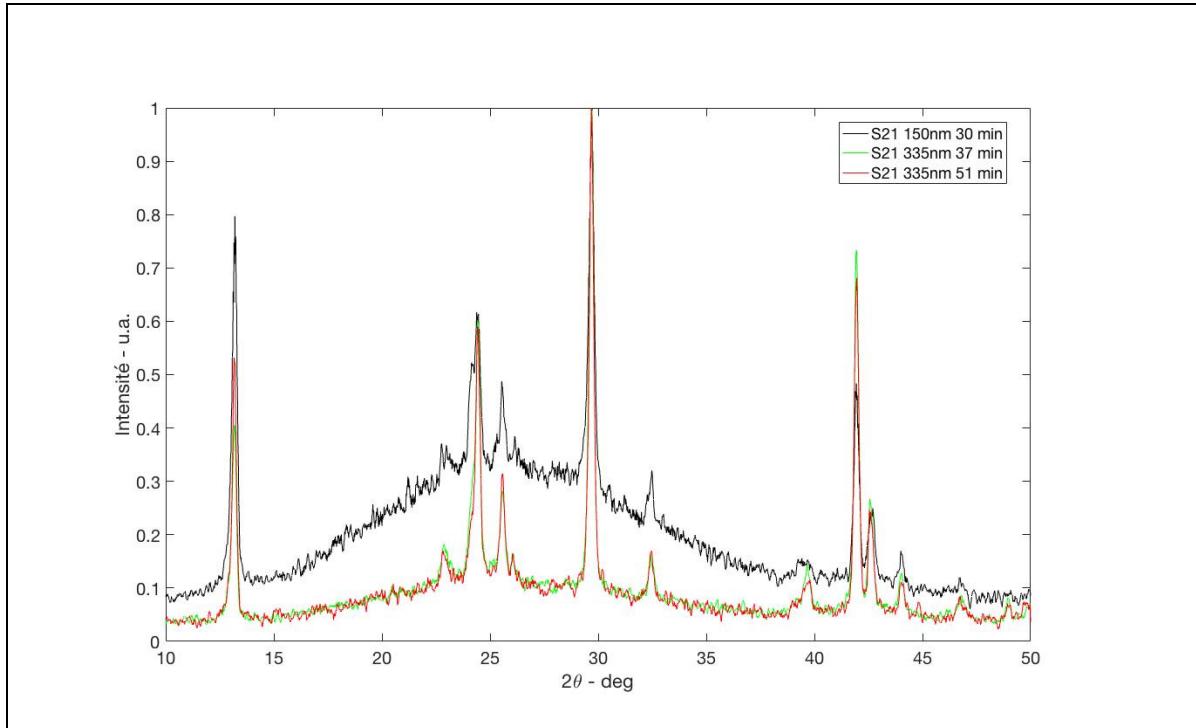


Figure 3.36 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuits en fonction de l'épaisseur et le temps du recuit

3.2.2.6 Stabilité temporelle des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$

Dans les prochaines figures, il est présenté les spectres XRD des échantillons conservés sous azote pendant 4 à 7 mois.

Commençons par la Figure 3.37, on présente deux couches minces $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ non recuites dont les mesures XRD ont plus de 7,5 mois d'intervalles. Aussi, on y présente à droite, deux couches minces recuits sous vapeurs de BiI_3 à 180° C pendant 25 min, pour lequel deux mesures XRD sont espacées de plus de 7 mois. Comme on peut le remarquer, pour l'échantillon non-recuit, on peut affirmer qu'il n'y a pas de changement de structure cristalline après 7 mois de conservation sous azote. Quant aux échantillons recuits, on remarque une très petite différence qui est la disparition du pic à $41,88^\circ$ lequel appartient à la phase Ag_3BiI_6 et provient sûrement de la réduction de BiI_3 , qui cause la disparition de certains plans. Mais de manière générale, on peut constater que même après 7 mois, l'échantillon recuit garde sa cristallinité.

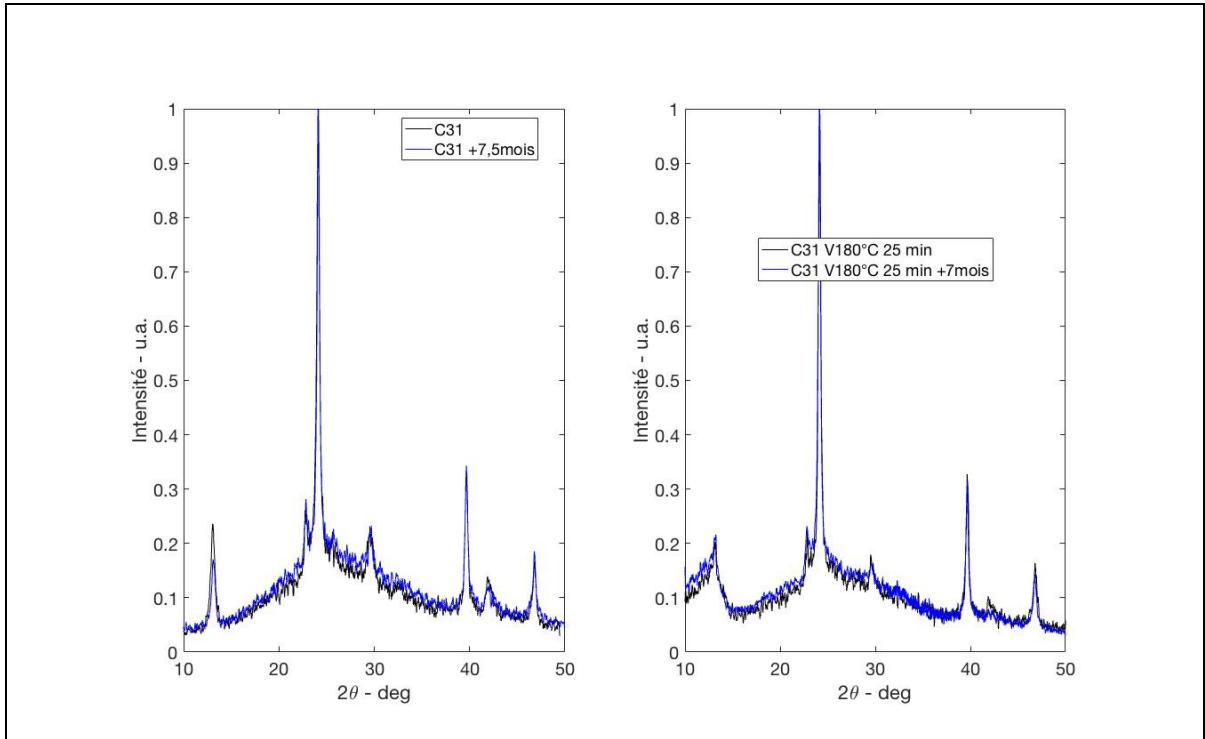


Figure 3.37 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ conservées sous azote

Penchons-nous maintenant aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Notons que nous avons pris deux échantillons soient $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160°C 11 min et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160°C 73 min. Comme on peut le remarquer dans la Figure 3.38, les pics XRD des échantillons après 4,5 mois de conservation sous azote sont les mêmes que lorsque fraîchement recuit et ce pour les deux échantillons. Cela prouve bien que la couche est stable dans les conditions sous azote.

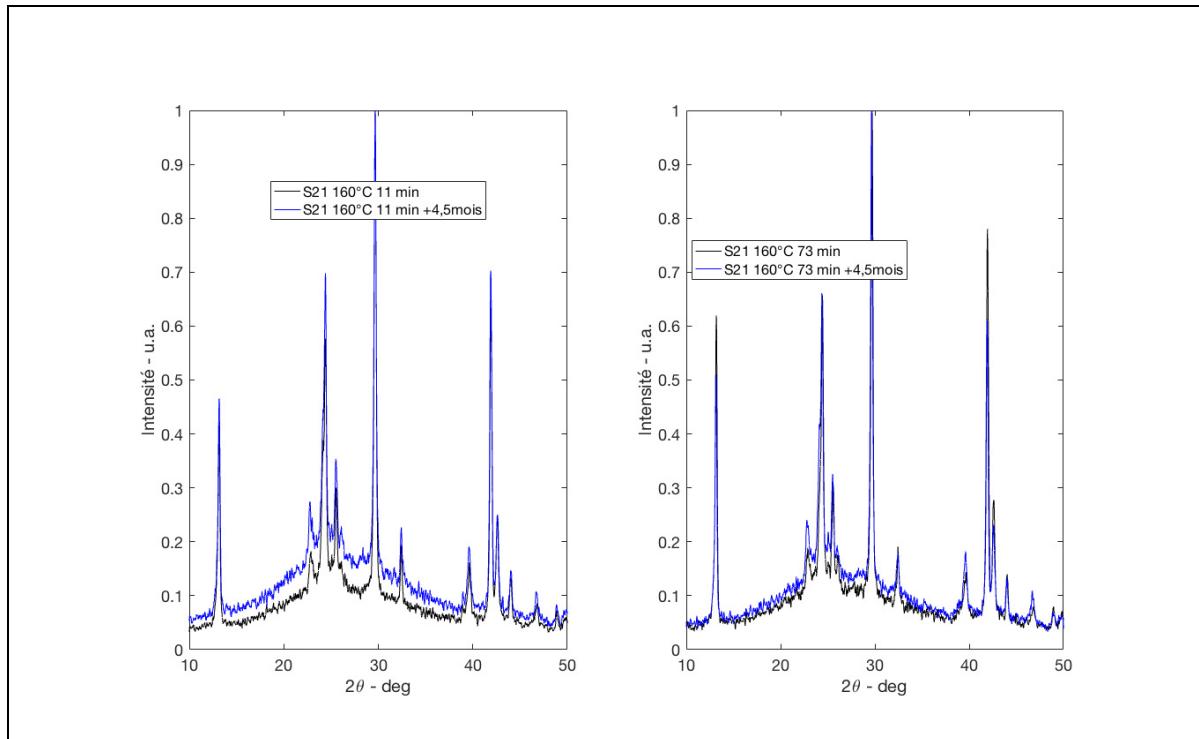


Figure 3.38 Spectre XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ conservées sous azote

Quant aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, nous avons choisi celui recuit pendant 45 minutes à 160° C . Comme on peut le remarquer dans la Figure 3.39, il n'y a pas de changements majeurs entre l'échantillon fraîchement recuit et celui conservé pendant 5 mois sous azote. On constate cependant une élévation du l'intensité du bruit, signe de la diminution de l'épaisseur de la couche due principalement à l'évaporation de BiI_3 avec le temps.

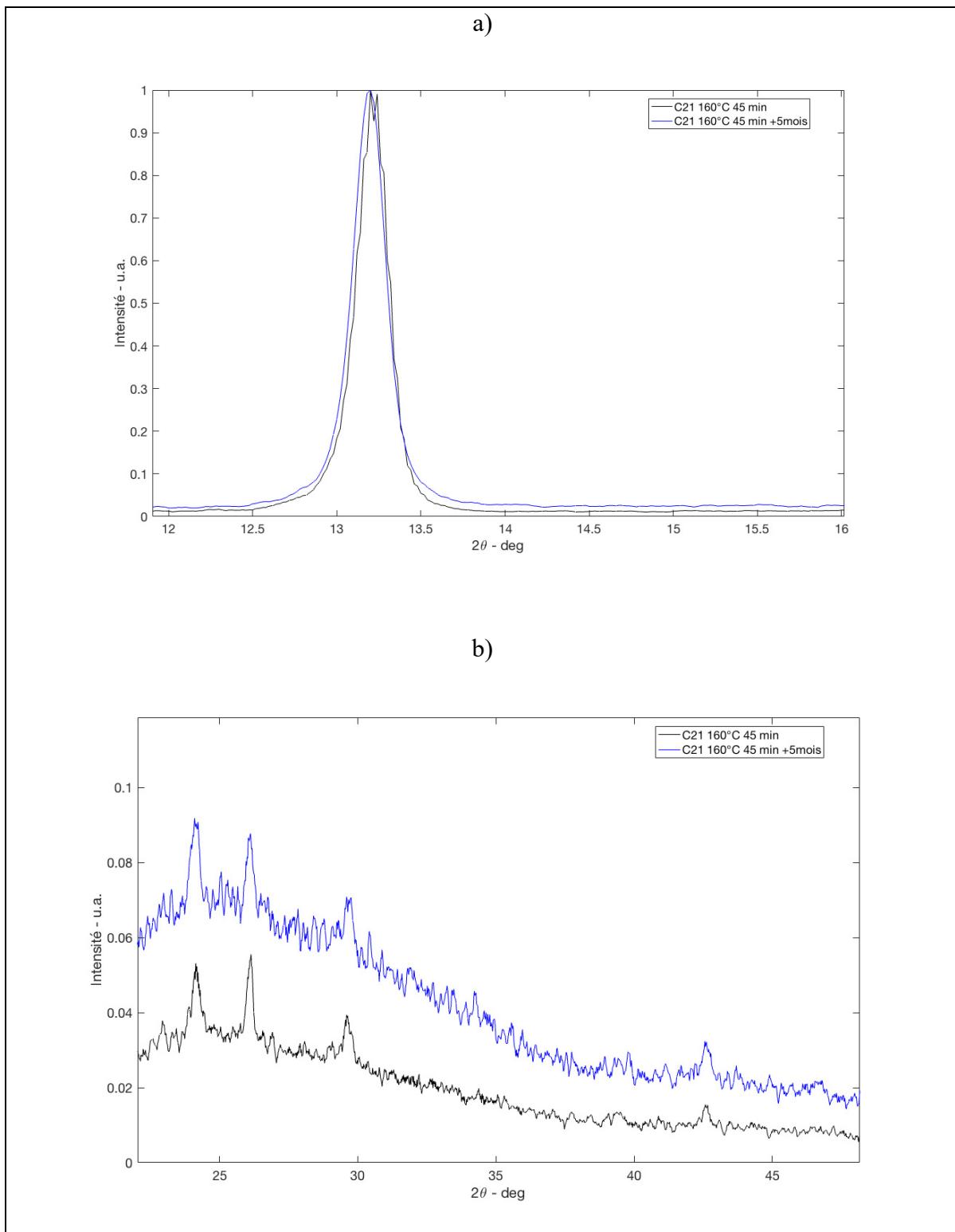


Figure 3.39 Spectres XRD des couches Ag₂Bil₅C conservées sous azote

En conclusion, les échantillons de type $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ ont perdu une orientation cristallographique après 7 mois de conservation sous azote. Tandis qu'on n'observe pas la perte de pics ni pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ ou $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ après plus de 4 mois de conservation sous azote. On peut donc dire que les échantillons sont assez stables dans un environnement contrôlé.

3.3 Absorption et bandes d'énergie des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$

Dans cette section, nous présentons les spectres d'absorption des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ et les paramètres déduits à partir de celles-ci tels que : la bande interdite et les bandes de conduction. On commence par présenter les spectres des précurseurs, ensuite ceux des couches $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$, puis ceux des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et finalement ceux des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$.

3.3.1 Précurseurs et $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$

Tout d'abord intéressons-nous aux précurseurs BiI_3 et AgI . Comme on peut le voir, à la Figure 3.40, BiI_3 contrairement à AgI absorbe sur une grande plage de longueurs d'ondes allant de 1200 nm à 350 nm. En effet, on remarque que pour AgI , l'absorption augmente exponentiellement autour de 425 nm, tandis que pour BiI_3 elle est élargie et plus basse entre 625 et 350 nm. Cela implique donc une énergie de bande interdite E_g plus grande pour AgI que pour BiI_3 . En effet, lorsqu'on utilise le diagramme Tauc-Lorentz pour une bande interdite directe, on remarque que $E_g \text{ BiI}_3 \sim 1,84 \text{ eV}$ et $E_g \text{ AgI} \sim 2,86 \text{ eV}$.

Concernant la bande interdite de BiI_3 , comme on peut le voir au Tableau 3.1, il y a en littérature une grande variation de celle-ci, soit de 1,67 – 2,029 eV. Cette variation est due aux types de bande interdite, à la méthode de synthèse du cristal, à la méthode de caractérisation et la température de caractérisation. Les auteurs Podraza et al. concluent sur le type de bande interdite en utilisant la fonction densité d'états et déterminèrent une bande interdite indirecte de l'ordre de 1,73 eV. Expérimentalement, les auteurs argumentent pour une bande interdite indirecte de l'ordre de $1,67 \pm 0,09 \text{ eV}$ (Coutinho et al., 2019; Podraza et al., 2013).

Dans notre cas, nous présentons dans les Figure 3.40 et Figure 3.41 les bandes interdites des deux précurseurs selon respectivement le mode direct et indirect. Notons que la valeur au-dessus de chaque bande interdite correspond au coefficient de corrélation linéaire de Pearson (R). Ainsi, pour BiI_3 , on peut conclure qu'effectivement sa bande interdite est indirecte avec une valeur $\sim 1,82$ eV, car le coefficient R est plus proche de 1 pour le cas d'une bande indirecte que pour le cas de la bande directe. Cette valeur est la plus grande observée dans la littérature et peut s'expliquer par la méthode de déposition utilisées. En effet, en littérature, les échantillons sont sous-forme de poudres, alors que dans notre cas il s'agit d'une couche mince déposée par évaporation thermique. Il se peut bien que la méthode d'évaporation thermique introduise des orientations préférentielles qui impactent directement la valeur de la bande interdite. Cela est d'autant plus supporté par le fait que le spectre XRD de mes échantillons BiI_3 est différent de celui de la poudre standard du BiI_3 .

Tableau 3.1 Revue de littérature sur la bande interdite de BiI_3
Tiré de Podraza et al. (2013, p. 2)

TABLE I. Band gap of BiI_3 single crystal reported in literature.					
Characterization method	Band gap nature	Band gap (eV)	T (K)	Crystal growth method	Reference
EPM	Direct	2.2	0	...	Schluter et al. ⁹
First-principles pseudopotential	Indirect	1.6652	0	...	Yorikawa and Muramatsu ¹⁰
First-principles linearized augmented plane-wave		1.43-1.82	0	...	Singh ¹¹
Density functional theory	Indirect	1.55	0	...	This work.
		1.730	293		
		1.922	85		
Optical absorption	Indirect	2.029	20.4	Vertical Bridgman	Vashchenko and Timofeev ^{6,7}
Optical absorption	Direct	1.72	298	Vertical Bridgman	Dmitriev et al. ³
Optical absorption	Indirect	1.67	298	Modified vertical Bridgman	This work
Optical transmission		1.73	298	Vapor transportation	Schieber et al. ¹²
Spectroscopic		1.991	298	Vapor transportation	Jellison et al. ⁸
Ellipsometry					
Spectroscopic	Direct	1.94-1.96	298	Modified vertical Bridgman	This work
Ellipsometry					

Quant à la bande interdite de AgI , il est bien établi qu'elle est de type direct et se trouve autour de 2,8 eV (F. Chen et al., 2017; J. Chen et al., 2016; J. Chen, Xiao, Wang, Lu, & Zeng, 2019). Ainsi, la valeur obtenue ici est belle et bien en accord avec la littérature actuelle.

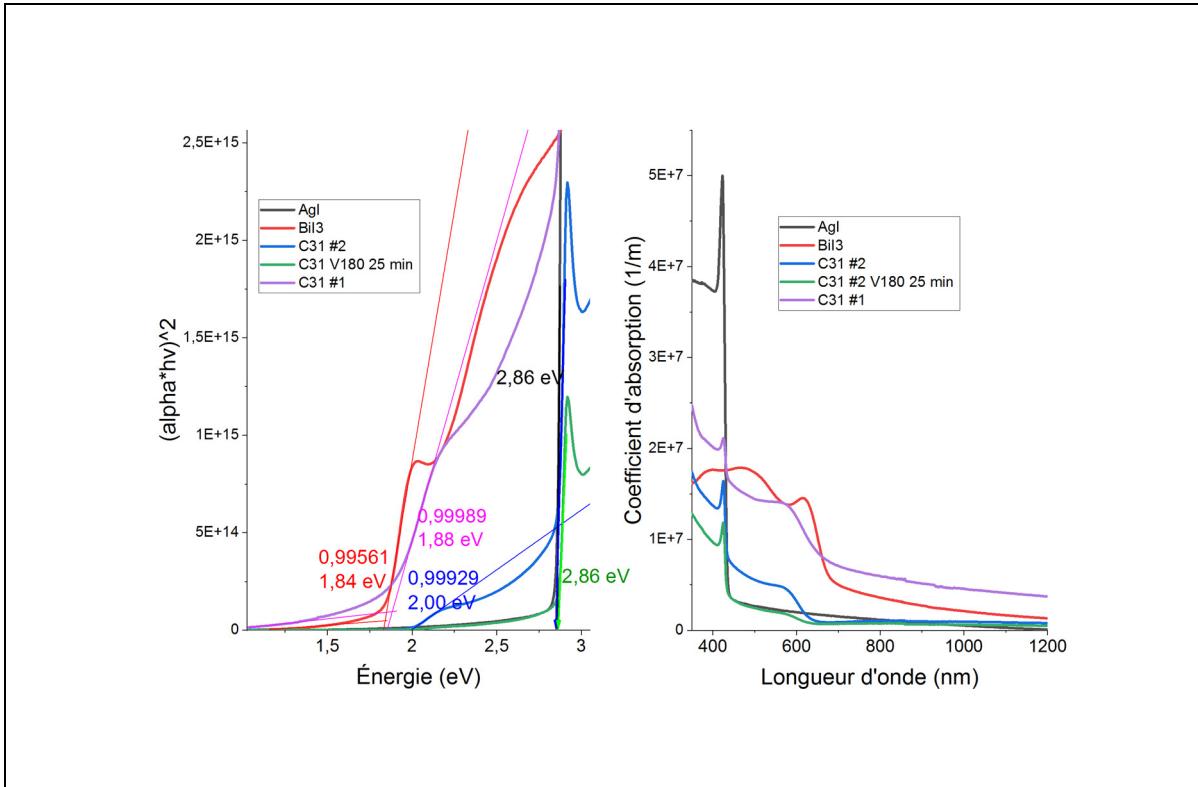


Figure 3.40 Diagramme de Tauc pour bandes interdites directes et coefficient d'absorption de BiI₃, AgI et des couches Ag₃BiI₆C

Cela étant dit, les bandes interdites directes et indirectes des couches BiI₃, AgI, Ag₃BiI₆C #1 et 2 et Ag₃BiI₆C recuite sous vapeur à 180° C, obtenues à partir des spectres d'absorption et de la méthode de Tauc, sont présentées aux Figure 3.40 et Figure 3.41. On y retrouve aussi le coefficient d'absorption des couches BiI₃, AgI, Ag₃BiI₆C #1 et 2 et Ag₃BiI₆C recuite sous vapeur à 180° C. La différence entre les échantillons Ag₃BiI₆C #1 et #2 est qu'ils ont été synthétisés à deux temps différents avec le même port-échantillon non stabilisé. Ainsi, on remarque une claire différence dans le coefficient d'absorption de ces deux échantillons pourtant non recuits. On constate en premier lieu que l'absorption de l'échantillon #2 est bien plus basse que celle de l'échantillon #1 et ce dans une région où BiI₃ absorbe davantage. De plus, le pic d'absorption autour de 425 nm attribué aux agrégats d'AgI est plus intense dans l'échantillon #2 que dans #1. Ainsi, il clair que l'échantillon #2 est composé d'avantage d'agrégats d'AgI comparativement à l'échantillon #1. L'échantillon Ag₃BiI₆C #1 est donc plus riche en BiI₃ dans la région analysée que l'échantillon #2, qui est riche en AgI. Cette réalité est

confirmée par les spectres XRD, voir la Figure 3.15. En effet, on remarque que les pics d'AgI sont les pics dominants dans l'échantillon #2 comparé à l'échantillon #1. Il est donc clair, qu'il y a une différence non négligeable en termes de proportions même si les conditions de déposition étaient les mêmes. Cette constatation vient mettre d'avantage l'emphase sur l'importance de stabiliser le port-échantillon afin d'avoir des couches reproductibles. Quant à l'échantillon chauffé Ag₃BiI₆C #2, on remarque une diminution du coefficient d'absorption dans la zone d'absorption du BiI₃, impliquant ainsi une diminution de la concentration de BiI₃ dans la zone analysée. Remarquons par contre, que la pente du pic d'absorption propre à AgI est demeuré intact, ce qui implique bel et bien que malgré la présence de la vapeur de BiI₃ lors du recuit, la quantité de BiI₃ quittant l'échantillon a été supérieure à celle arrivant sur ce dernier.

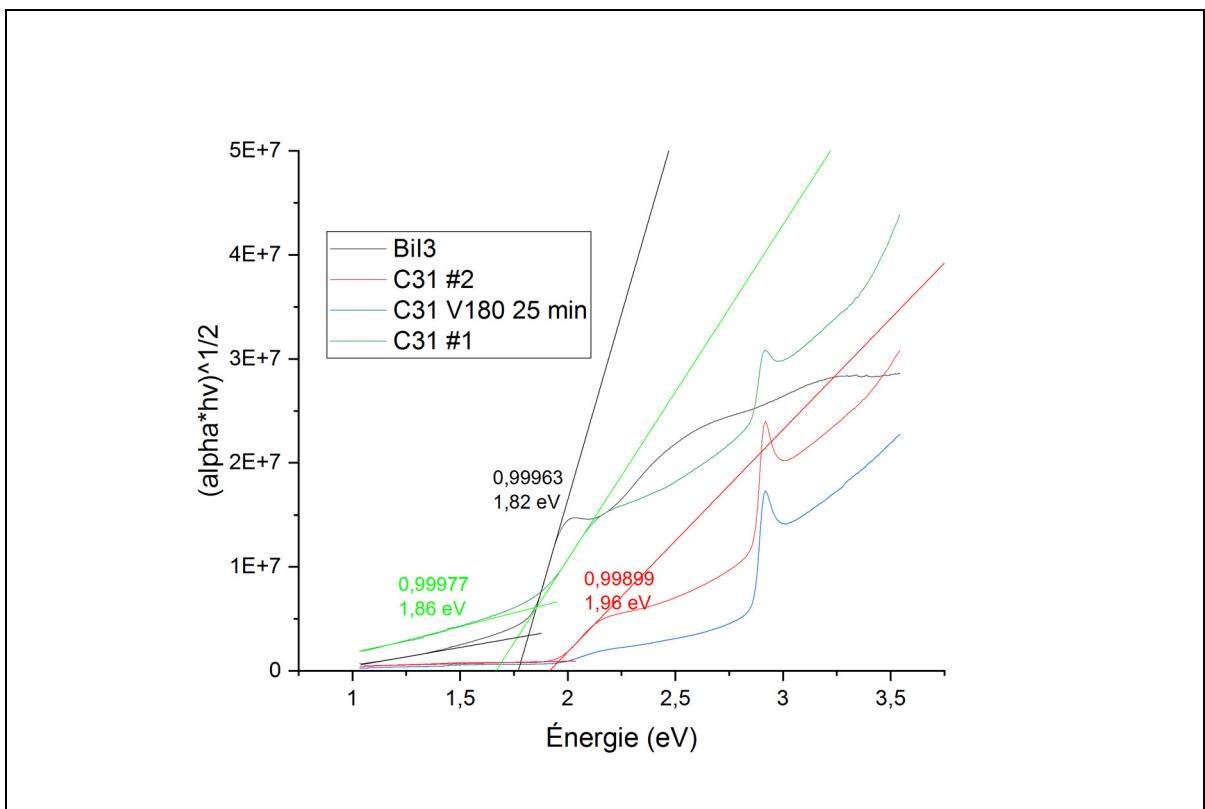


Figure 3.41 Diagramme de Tauc pour bandes interdites indirectes de BiI₃ et des couches Ag₃BiI₆C

Quant aux bandes interdites, plus les échantillons $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C}$ sont riches en AgI plus grande sera la bande interdite. Il est plausible qu'avec l'agitation thermique, AgI s'infiltre dans la matrice de BiI_3 de sorte à former une nouvelle phase, car la sensibilité thermique de BiI_3 est suffisante pour créer une expansion thermique de la matrice et favoriser donc l'incorporation d'atomes plus petits comme celui de l'argent. Ainsi, l'échantillon $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#2$ a une bande interdite plus élevée que l'échantillon $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#1$, que cela soit de type direct ou indirect. Notons cependant que, lorsque la quantité d' AgI augmente, le coefficient R se rapproche de 1 plus rapidement pour les bandes indirectes que pour les bandes directes. Ainsi, il semble que l'ajout d' AgI dans la matrice de BiI_3 change la bande interdite en une bande directe, telles que pour les échantillons $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#1$ et $\#2$, E_g est respectivement 1,88 eV et 2,00 eV. Ce raisonnement ne s'applique pas à $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#2$ réduit sous vapeur, car la portion d'absorption d' AgI domine largement celle de BiI_3 de sorte qu'on puisse considérer minime la concentration de BiI_3 au sein de la couche synthétisée.

Cela étant dit, la valeur de 1,88 eV pour l'échantillon $\text{Ag}_3\text{BiI}_6\text{C} \#1$ est très proche de celles rapportées en littérature (1,84 eV), voir Figure 3.42 pour la proportion 3:1. Par contre, la valeur de 2,00 eV est loin de 1,84 eV, ce qui implique que la concentration de BiI_3 au sein de l'échantillon C31 #2 est plus basse que 25%. Cela étant dit, quant aux bandes d'énergies, malheureusement des mesures n'ont pas pu être collectées faute de temps.

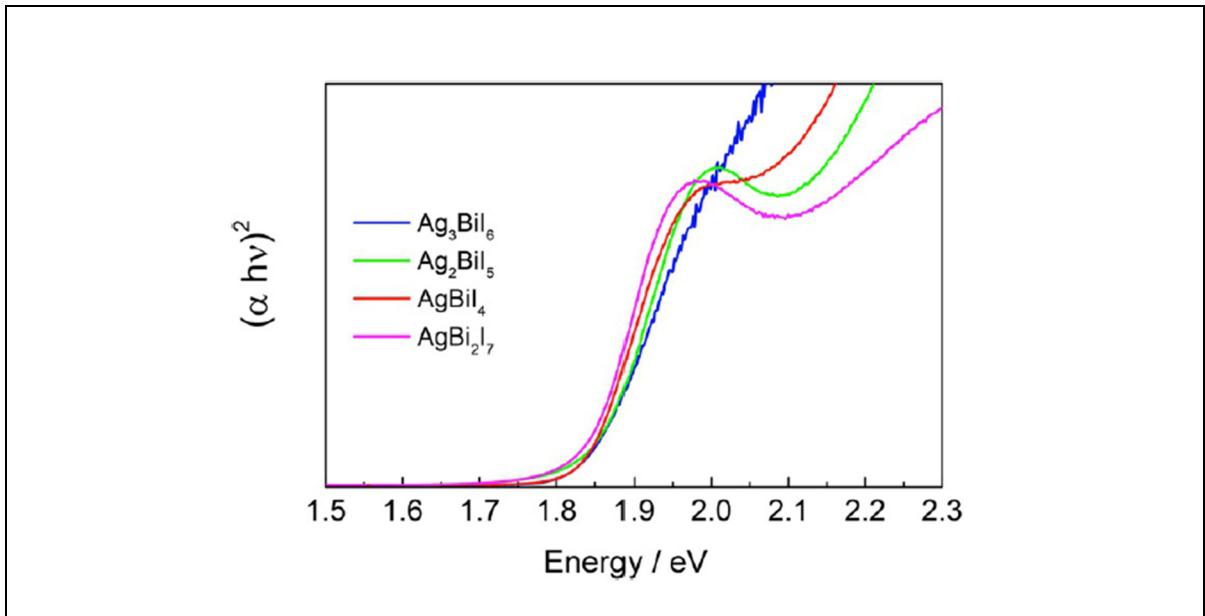


Figure 3.42 Diagramme de Tauc (bande interdite directe) pour la famille Ag-B-I
Tirée de I. Turkevych et al. (2017, p. 3757)

3.3.2 Couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$

Nous allons maintenant considérer les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe. Les Figure 3.43 et Figure 3.44 présentent les bandes interdites dans le cas direct et indirect (obtenues à partir des spectres d'absorption et de la méthode de Tauc), ainsi que le coefficient d'absorption pour chacun des deux types d'échantillons.

Concernant le coefficient d'absorption, on remarque qu'il augmente de 800 à 350 nm et qu'entre 350 et 600 nm, l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe non recuit a le coefficient d'absorption le plus élevé. En théorie, on devrait s'attendre à ce que le coefficient d'absorption soit plus bas avant le recuit qu'après le recuit. Il est donc possible que d'autres facteurs non-considérés comme la morphologie de la surface aient influencés les mesures des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe. En effet, si la surface de l'échantillon n'est pas lisse ou/et complètement remplie, des réflexions et des transmissions parasites apparaissent et diminuent ainsi l'absorption. De plus, lors du calcul du coefficient d'absorption, nous supposons une épaisseur uniforme de la couche synthétisée, ce qui n'est pas nécessairement le cas. Toutefois, il est possible que cette

absorption élevée soit due aux agrégats de BiI_3 . Ainsi, le fait que l'absorption baisse avec le temps de recuit peut être due à l'évaporation du BiI_3 . Par contre, on remarque bien que l'absorption des échantillons recuits à 30 minutes et 51 minutes est supérieure à celle de 12 minutes, même si elles sont tous plus basses que celle la couche non recuite. Ainsi, on peut déduire que la phase est mieux cristallisée entre 30 et 51 minutes de recuit.

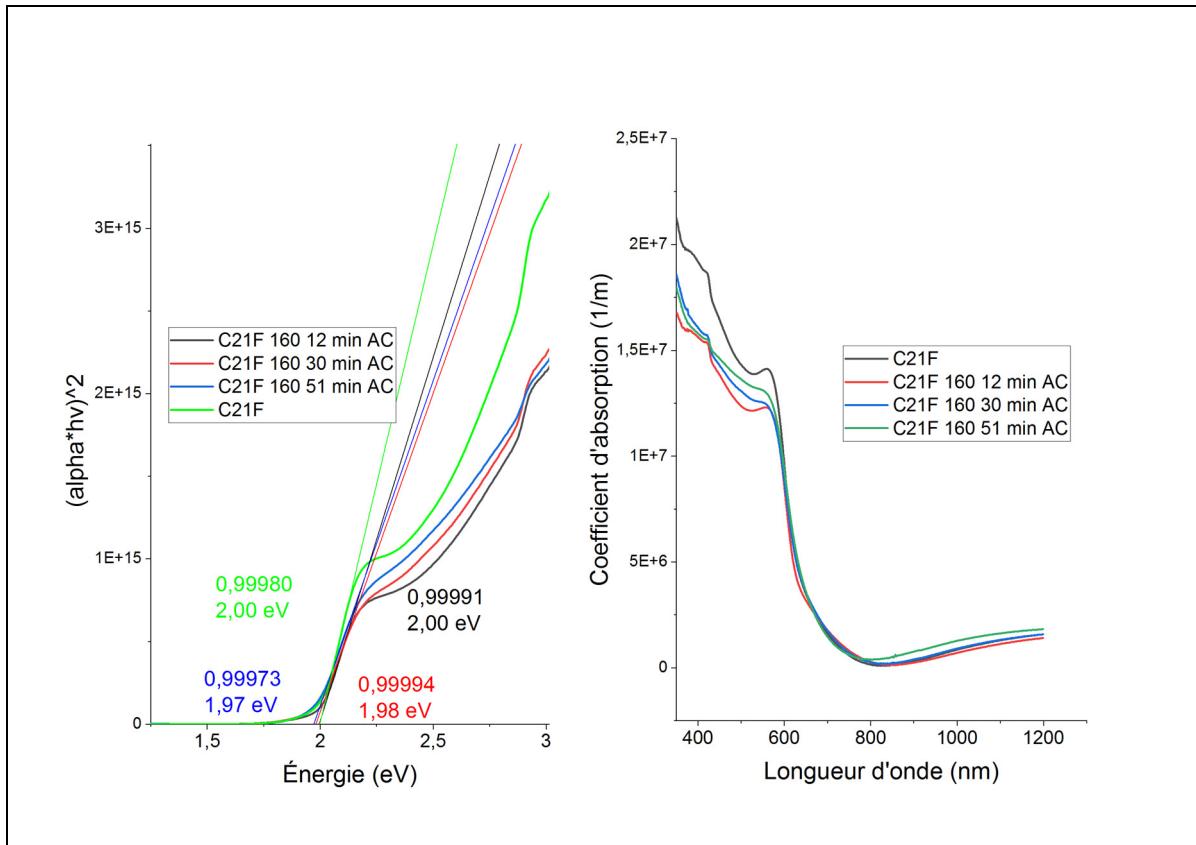


Figure 3.43 Diagramme de Tauc (bande directe) et coefficient absorption pour les couches $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$ fixes ambiants

Cela étant dit, on peut tout de même remarquer que pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{Bi}_5\text{C}$ fixe recuits, plus le temps de recuit est élevé, plus élevé est le coefficient d'absorption. Ainsi, on peut dire que la couche est dans une meilleure phase de sa synthèse après 50 min de recuit. Cela est d'autant plus confirmé par le fait que la bande interdite diminue avec la température, quel que soit le type de bande interdite. En effet, comme on peut le voir sur les Figure 3.43 et Figure 3.44, la bande interdite passe de 2,00 eV à 1,97 eV tandis que la bande interdite

indirecte passe de 1,92 à 1,88 eV. Remarquons, cependant, que le changement de bande interdite est plus prononcé à 30 minutes de recuit. Après cela, la bande interdite semble diminuer légèrement.

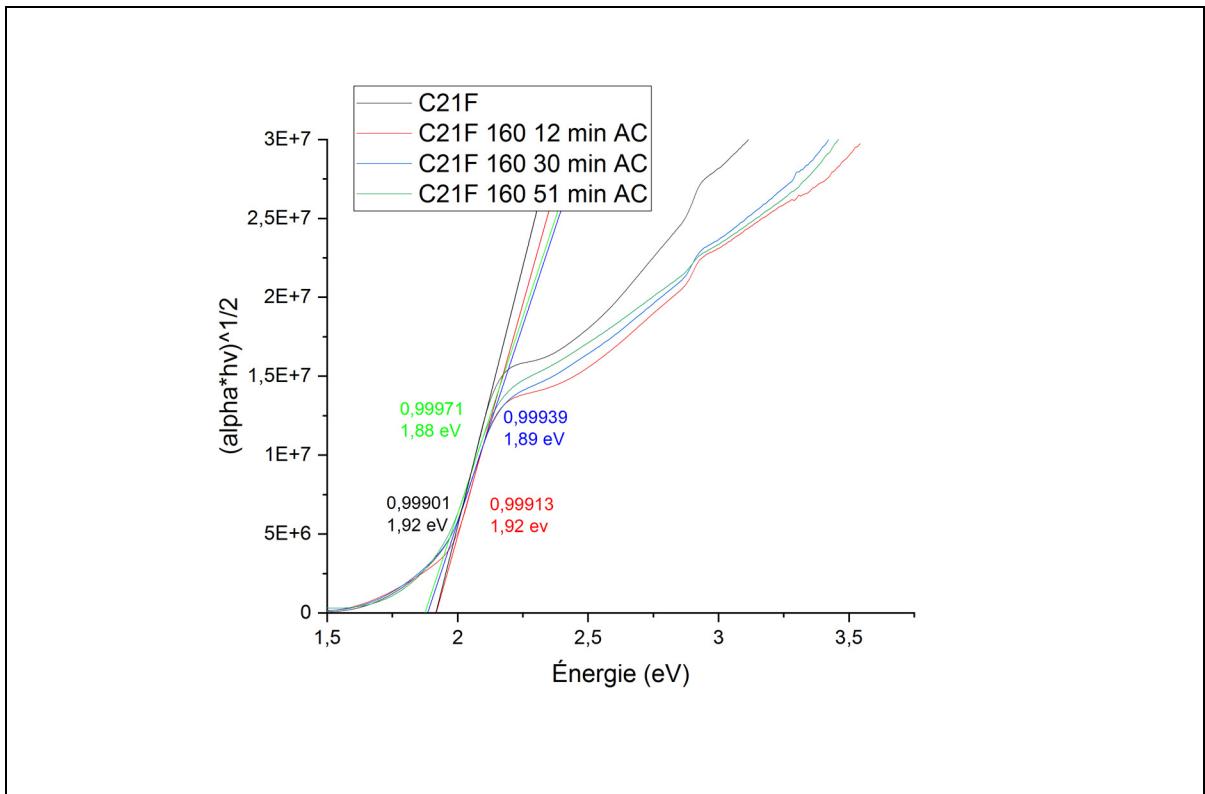


Figure 3.44 Diagramme de Tauc (bande indirecte) pour Ag₂BiI₅C fixes ambients

Ainsi, l'augmentation du temps recuit permet d'améliorer la cristallinité de la couche, car on s'attendrait à ce qu'avec le temps, la proportion de BiI₃ diminue de sorte à créer une augmentation de la bande interdite comme vue dans la section précédente. Or, ici la bande interdite diminue, signe que le temps de recuit favorise d'avantage la réorganisation des plans d'une nouvelle phase plutôt que l'évaporation de BiI₃. Quant au type de bande interdite des échantillons Ag₂BiI₅C, il est clair que le coefficient R est plus proche de 1 pour les bandes interdites directes que les bandes indirectes, à part pour l'échantillon Ag₂BiI₅C fixé 160 °C 51 min pour lequel les valeurs de R sont très proches, soient 0,99971 (indirect) et direct 0,99973 (direct).

Nous serons donc portés à croire que les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe tendent vers un bande interdite directe de valeur 1,97 eV, après le recuit thermique tel qu'énoncé. En littérature, pour la même proportion, on récence pour la bande directe les valeurs suivantes : $1,90 \pm 0,2$ eV (Khazaee et al., 2019), 1,88 eV (Jung et al., 2018), 1,85 eV (Zhu et al., 2017) et $\sim 1,81$ eV (I. Turkevych et al., 2017). On remarque une fois de plus que la valeur déduite est la plus élevée de la littérature, mais qu'elle se rapproche de celle de Khazaee *et al.* Notons que ces auteurs ont synthétisé la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ suivi d'un recuit à 180°C 15 minutes, sous vapeurs de BiI_3 . Par contre, les trois autres auteurs ont synthétisé la couche Ag_2BiI_5 en mélangeant les précurseurs en solution, suivi d'un dépôt par centrifuge pour terminer par un recuit thermique (120°C 15 min pour 1,88 eV, 150°C 30 min pour 1,85 eV, 130°C 15 min pour 1,81 eV). Ainsi, on peut affirmer que la méthode de synthèse influence la valeur de la bande interdite, de sorte que la méthode d'évaporation thermique tend vers une phase Ag_2BiI_5 ayant une grande bande interdite. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il est plus difficile de contrôler les proportions en co-évaporation que par solution. Ainsi, en co-évaporation nous ne sommes pas exactement en présence d'une couche Ag_2BiI_5 complète, comme le prouve d'ailleurs les spectres XRD à la Figure 3.45.

En effet, dans la Figure 3.45 on remarque que l'augmentation du chauffage fait disparaître le plan à $39,68^\circ$ associé à AgI et fait diminuer son plan principal. Cela implique nécessaire une réorganisation de la matrice, car AgI n'est pas volatile à cette température. Par contre, on remarque avec aussi une diminution de la majorité des plans associés à la phase Ag_2BiI_5 de sorte qu'à 51 min deux pics de la phase Ag_2BiI_5 disparaissent. Ainsi, il semblerait que la phase à 51 min ne soit pas la phase la plus complète et qu'il aurait été plus pratique de chauffer pendant longtemps afin de finaliser la cristallisation.

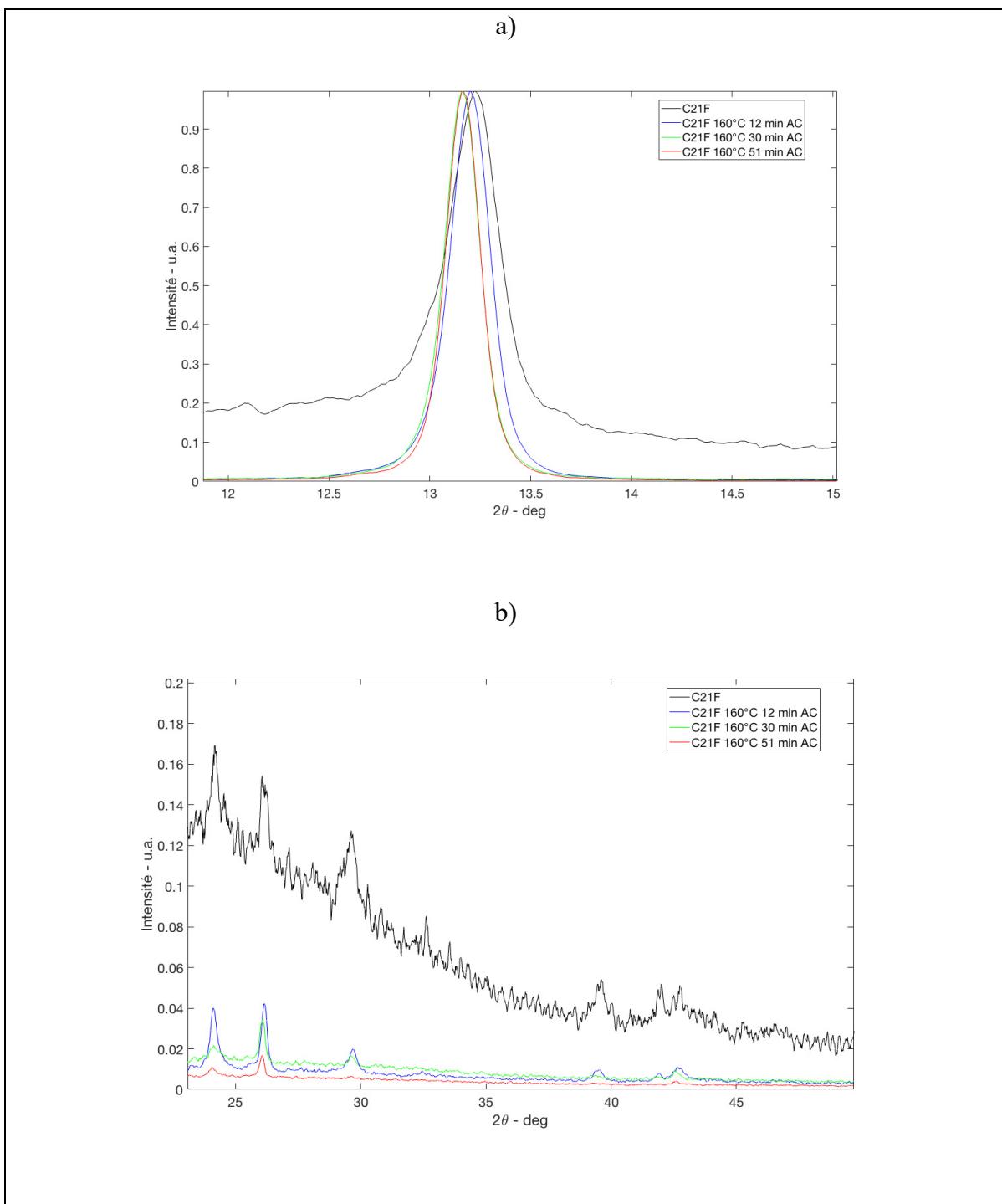


Figure 3.45 Spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes ambients à différents temps

Cela étant dit, en utilisant la méthode PESA, la bande de valence (VB) pour l'échantillon Ag₂BiI₅C fixes 12 min AC a été déterminée entre 5,57 – 5,59 eV. Ainsi, la bande de conduction (CB) du même échantillon peut s'obtenir en addition VB à E_g , tel que CB est entre 3,57 – 3,59 eV. Étant donné la variation minime de la bande interdite entre les échantillons recuits, on peut supposer qu'il n'y a pas de changements dans la bande de valence entre les échantillons, de sorte que :

1. AG2BII5CF 30 min AC ($E_g \sim 1,98$ eV) : CB ∈ [3,59 – 3,61] eV.
2. AG2BII5CF 50 min AC ($E_g \sim 1,97$ eV) : CB ∈ [3,60 – 3,62] eV.

En littérature, on récense les valeurs suivantes pour VB soient : 5,80 eV (Khazaee et al., 2019), 5,63 eV (Jung et al., 2018) et 5,7 eV (Ghosh et al., 2018). Ainsi, bien que plus petites, les valeurs mesurées ici sont proches de celles en littérature en tenant compte du fait que les proportions 2 : 1 ne sont pas exactes, de l'erreur de la mesure et la méthode de fabrication. Cette mesure vient clore la discussion concernant la nature cristalline des échantillons Ag₂BiI₅C. En effet, le fait que la bande de valence soit aussi proche de celle de la phase Ag₂BiI₅ implique qu'il y a de fortes chances que les échantillons Ag₂BiI₅C soient composés d'une phase Ag₂BiI₅ riche en BiI₃ au lieu d'une phase AgBiI₄ riche en AgI. Il est d'ailleurs rapporté que la phase Ag₂BiI₅ est la plus stable à température ambiante (Jung et al., 2018). De plus, la bande de valence de la phase AgBiI₄ se situerait plus autour de 5,91 eV (Khazaee et al., 2019). Quoi qu'il en soit, aux vues des résultats subséquents, nous saurons davantage si cette conclusion tient la route.

3.3.3 Couches Ag₂BiI₅S

Nous allons maintenant considérer les échantillons Ag₂BiI₅S. Les Figure 3.46 et Figure 3.47 présentent la bande interdite (obtenues à partir du spectre d'absorption) dans le cas direct et indirect ainsi que le coefficient d'absorption des échantillons. Les échantillons ayant subis un recuit thermique sont donc notés AG2BII5S température (160° C) temps de recuit (11, 30, 51, 75 minutes) environnement de recuit (azote pur). Nous avons aussi testé l'ajout substantielle de AgI sur l'absorption des couches.

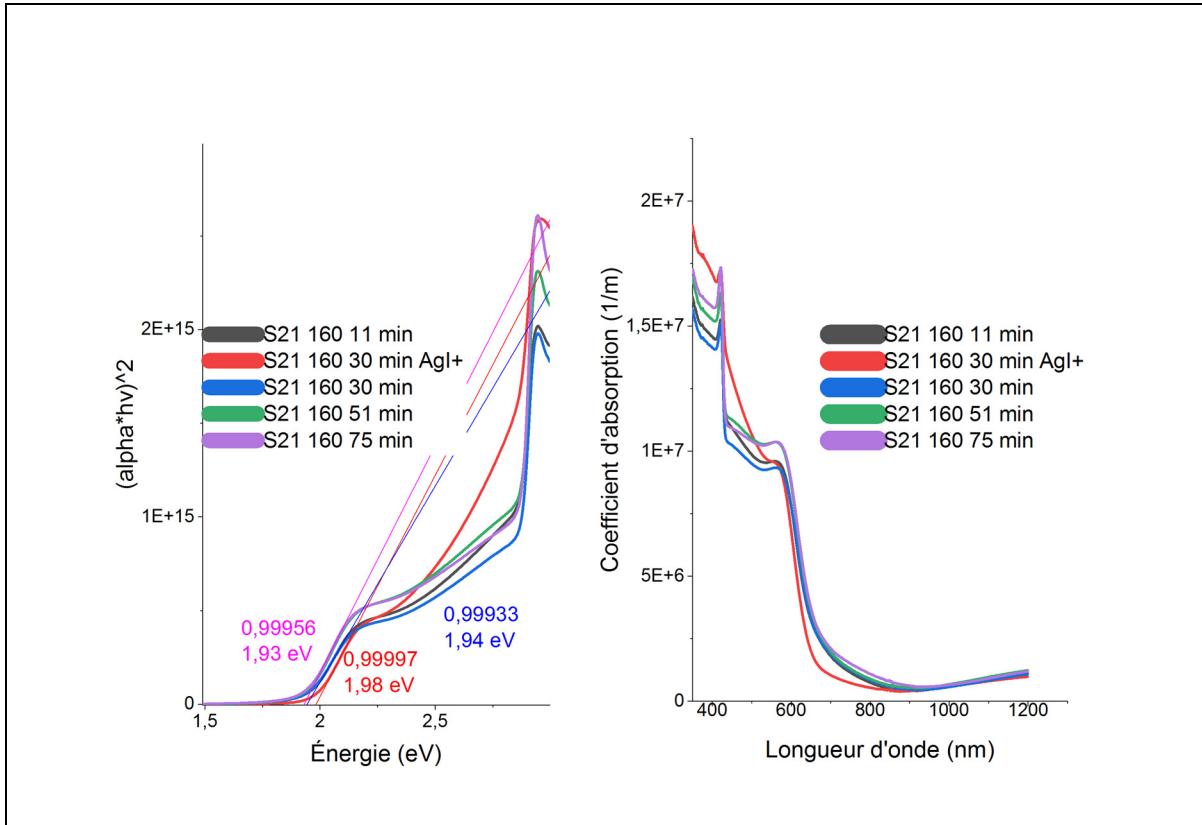


Figure 3.46 Diagramme de Tauc (bande directe) et coefficient d'absorption des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$

Comme on peut encore une fois le remarquer, 50 minutes de recuit est suffisant pour obtenir le meilleur coefficient d'absorption. Cependant, il est clair que les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ comportent beaucoup d'agrégats d' AgI comparativement aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$. De plus, comme on peut aussi le remarquer le temps de recuit augmente la quantité d' AgI présent, car le pic d'absorption associé aux agrégats d' AgI augmente avec le temps de recuit. Toutefois, comme dans le cas de $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, l'augmentation du temps de recuit a favorisé d'avantage la cristallisation de la phase Ag_2BiI_5 plutôt que l'évaporation du BiI_3 . En effet, dans le type direct la bande interdite passe de 1,94 eV à 1,93 eV lorsqu'on chauffe de 10 à 75 min et dans le type indirect elle passe de 1,84 eV à 1,82 eV. De plus, sur la Figure 3.46, on voit bien que l'ajout d'agrégats d' AgI a induit une augmentation de la bande interdite. Ainsi, malgré l'évaporation du BiI_3 , l'augmentation du temps recuit a permis une meilleure organisation des plans.

Quant aux types de bandes interdites, il est clair que les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sont de type direct vu que R est plus proche de 1 dans le diagramme des bandes directes que dans ce des bandes indirectes. Ainsi, les meilleurs échantillons (soit à 75 et 50 minutes) ont une bande interdite directe d'environ 1,93 eV. On remarque que cette valeur est très proche de celle de Khazaee *et al.*, ce qui implique qu'un contrôle précis des proportions de la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, donc une couche plus pure, fait tendre la bande interdite du matériau vers des basses énergies. Ce constat vient donc appuyer les résultats de la littérature, car les méthodes de synthèse par solution sont plus précises dans le contrôle des proportions. Nous attribuons donc cette haute bande interdite à la présence d'agrégats d' AgI , qui sont dus à l'instabilité de la hauteur des échantillons.

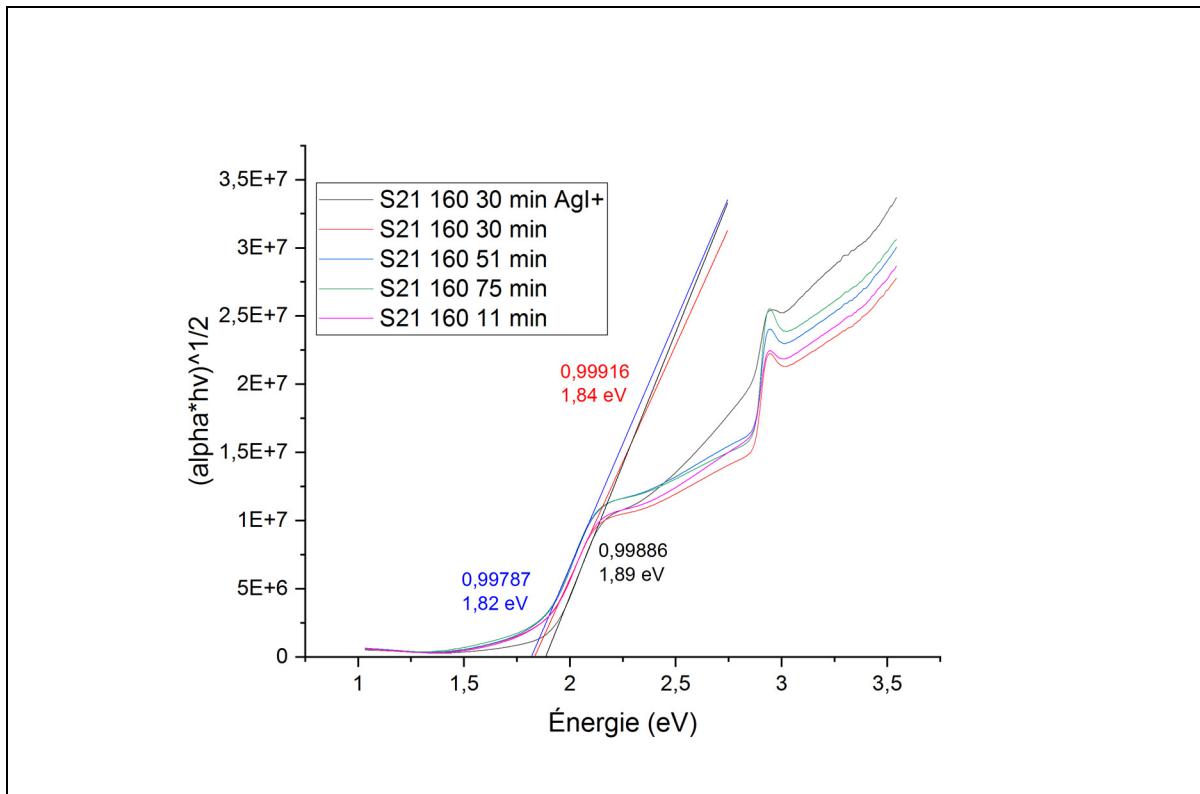


Figure 3.47 Diagramme de Tauc (bande indirecte) des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$

En utilisant la méthode PESA, la bande de valence (VB) pour l'échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 30 min a été déterminée entre 5,55 – 5,60 eV. Ainsi, la bande de conduction (CB) du même échantillon

peut s'obtenir en addition VB à E_g , tel que CB est entre 3,61 – 3,66 eV. Étant donné la variation minime de la bande interdite entre les échantillons recuits, on peut supposer qu'il n'y a pas de changements dans la bande de valence entre les échantillons, de sorte que pour les échantillons Ag₂BiI₅S 51 min et 75 min ($E_g \sim 1,93$ eV), CB ∈ [3,62 – 3,67] eV. En comparant avec la littérature, encore une fois on remarque la proximité de la bande de valence avec les mesures de *Jung et al.* En prenant en compte l'erreur de l'appareil et la présence d'agrégats dans les couches Ag₂BiI₅S, nous pouvons expliquer les écarts observer de sorte qu'une couche plus pure donnerait de meilleurs résultats. Il faut aussi noter que pour tous les articles cités, la détermination de la bande de valence est faite avec la méthode d'UPS (spectroscopie ultraviolette) ce qui n'est pas notre cas. Ainsi, il est normal d'observer des écarts qui sont d'ailleurs minimes.

3.3.4 Discussion

Sachant que les couches Ag₂BiI₅C ont une bande interdite plus élevée que les couches Ag₂BiI₅S et que leur bande de valence est similaire ainsi que le type de bande interdite, il est très probable que les couches Ag₂BiI₅C correspondent à une phase incomplète Ag₂BiI₅ riche en BiI₃ et non à la phase AgBiI₄ riche en BiI₃. En effet, en littérature, la bande interdite du Ag₂BiI₅ est toujours plus grande que celle de AgBiI₄ (Ghosh et al., 2018; Jung et al., 2018; Khazaee et al., 2019; I. Turkevych et al., 2017), de sorte que la raison pour laquelle la bande interdite déterminée ici est aussi haute est reliée au caractère incomplet de la cristallinité des couches Ag₂BiI₅C.

En comparant le coefficient d'absorption des couches Ag₂BiI₅S et Ag₂BiI₅C, on remarque qu'ils sont très proches en valeurs. Cependant, il semble que les couches Ag₂BiI₅C soient plus absorbantes que les couches Ag₂BiI₅S, voir Figure 3.48, ce qui est probablement dû à l'ajout de BiI₃ vu la faible bande interdite de celui-ci. De plus, en comparant les Figure 3.48 et Figure 1.25 (coefficients d'absorption des pérovskites courantes), on conclut que les couches synthétisées Ag₂BiI₅C et Ag₂BiI₅S sont autant absorbantes que les couches pérovskites actuelles soit, un coefficient d'absorption de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹.

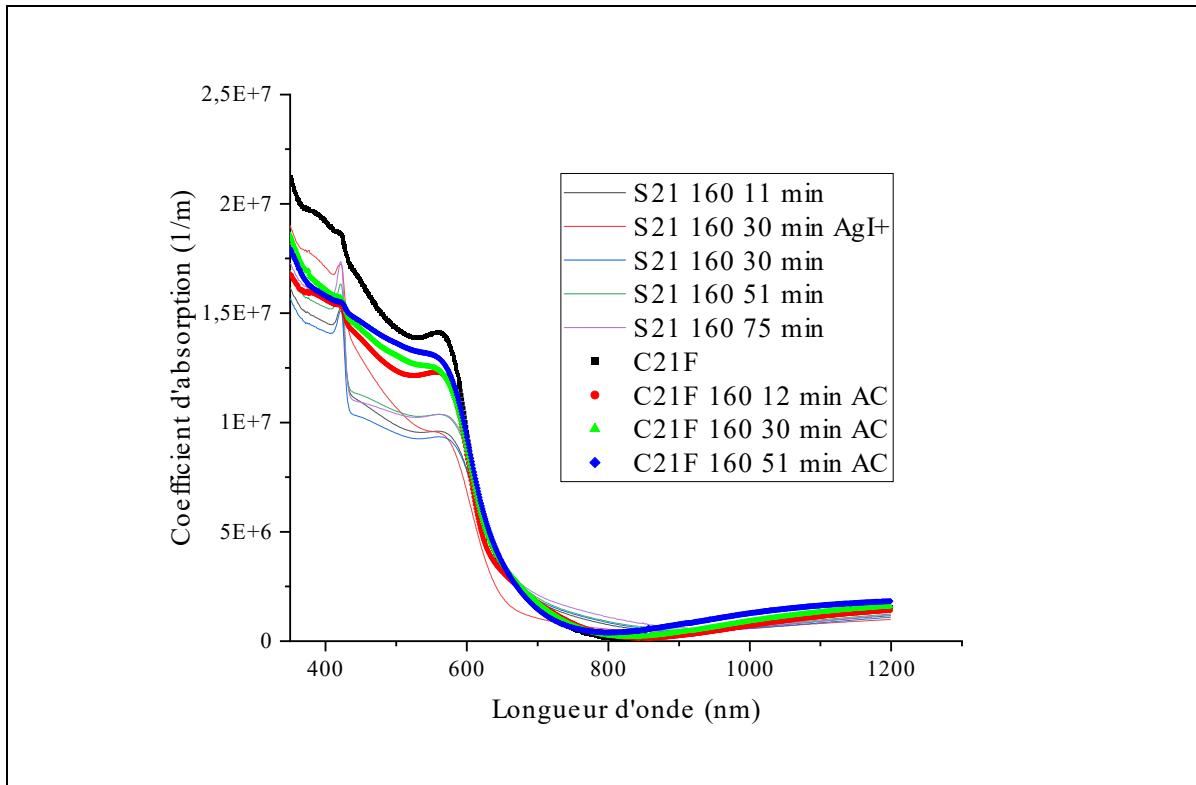


Figure 3.48 Comparaison des coefficients d'absorption entre les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$

Notons que sur la Figure 3.48, les courbes épaisses correspondent aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes, tandis que les courbes plus fines correspondent aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Ainsi, des informations sur les bandes interdites et des coefficients d'absorption, les couches synthétisées de la famille $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sont de très bonnes candidates pour la configuration tandem pérovskites/silicium.

3.4 Morphologie

Dans cette section, nous présentons les mesures de morphologie de surface et discutons des effets de la méthode d'évaporation sur la rugosité des couches, les grains ainsi que le remplissage des couches synthétisées. Pour des raisons pratiques, nous nous concentrerons sur les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$.

3.4.1 Résultats

Les figures 3.7 – 3.9 présentent la morphologie de la surface des échantillons synthétisées prises respectivement avec le microscope électronique S3600-N Hitachi et l'AFM.

On peut remarquer que pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixes, lorsqu'on augmente le temps de recuit, on augmente aussi la densité de vides, la taille des grains et la densité d'agrégats de particules d' AgI . En effet, les particules brillantes ici observées sont des agrégats d' AgI . Notons que les mesures EDX présentées ici ont été réalisées avec le microscope S3600-N Hitachi. On constate que pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ non recuits le logiciel QUANTAX 70 du TM3000 et S3600-N donne des résultats très similaires. Il est clair que les couches déposées par co-évaporation sont riches en BiI_3 . Nous discutons dans la prochaine section des implications de ces observations et de leurs justifications.

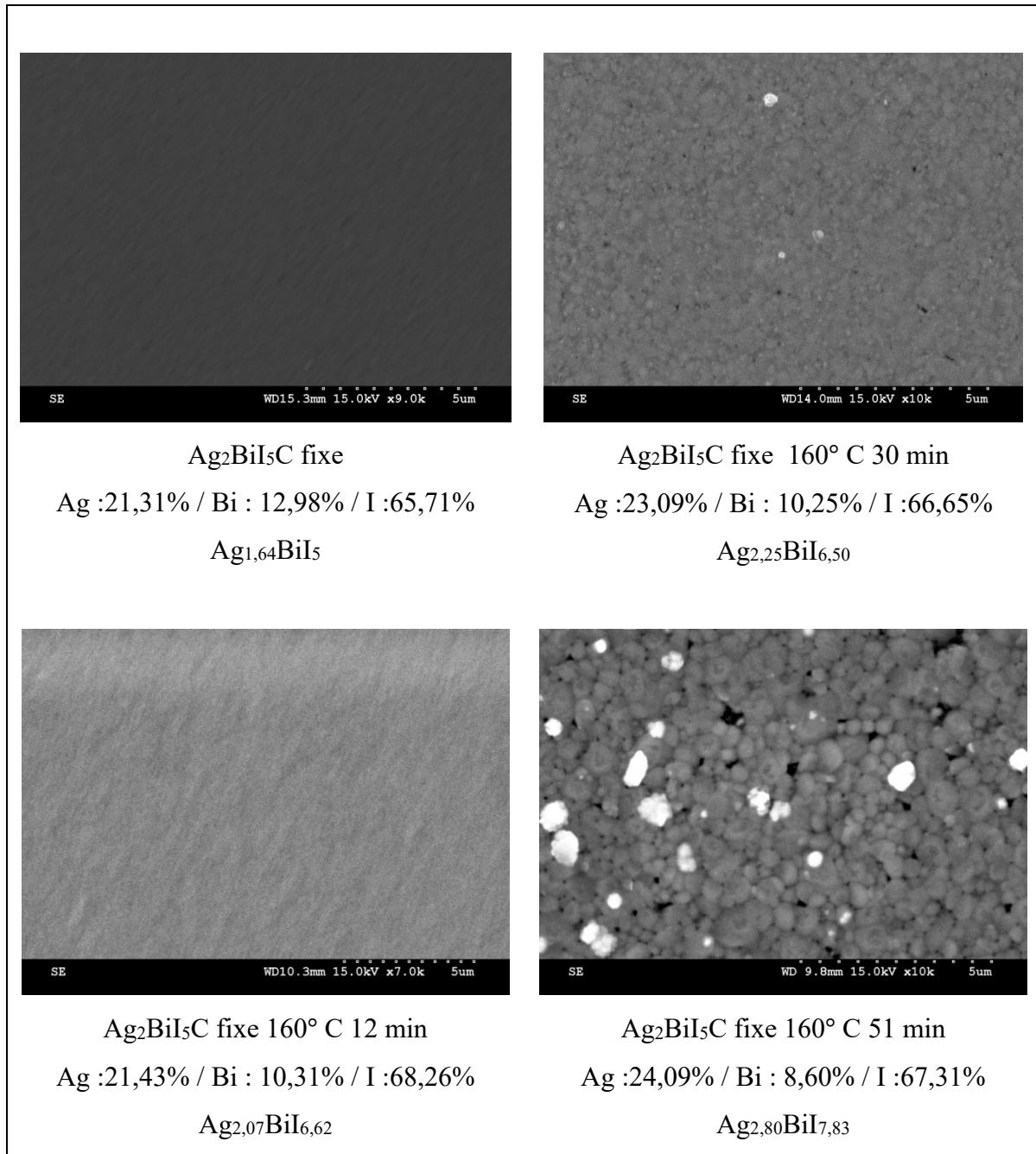


Figure 3.49 Images SEM des échantillons Ag₂BiI₅C fixes en fonction du temps de recuit

Quant aux échantillons Ag₂BiI₅S, on remarque aussi une augmentation de la taille des grains avec le temps de recuit. Par contre, on constate que l'échantillon recuit pendant 75 minutes semble comporter moins de vides que celui recuit pendant 11 minutes, alors que l'échantillon intermédiaire comporte bien plus de vides que celui à 11 minutes. Ainsi, il apparaît comme si

la densité de vides diminue après un certain temps de chauffage. Aussi, il apparaît aussi pour la densité de particules d'AgI. Nous discuterons plus en détails de ces observations dans la prochaine section.

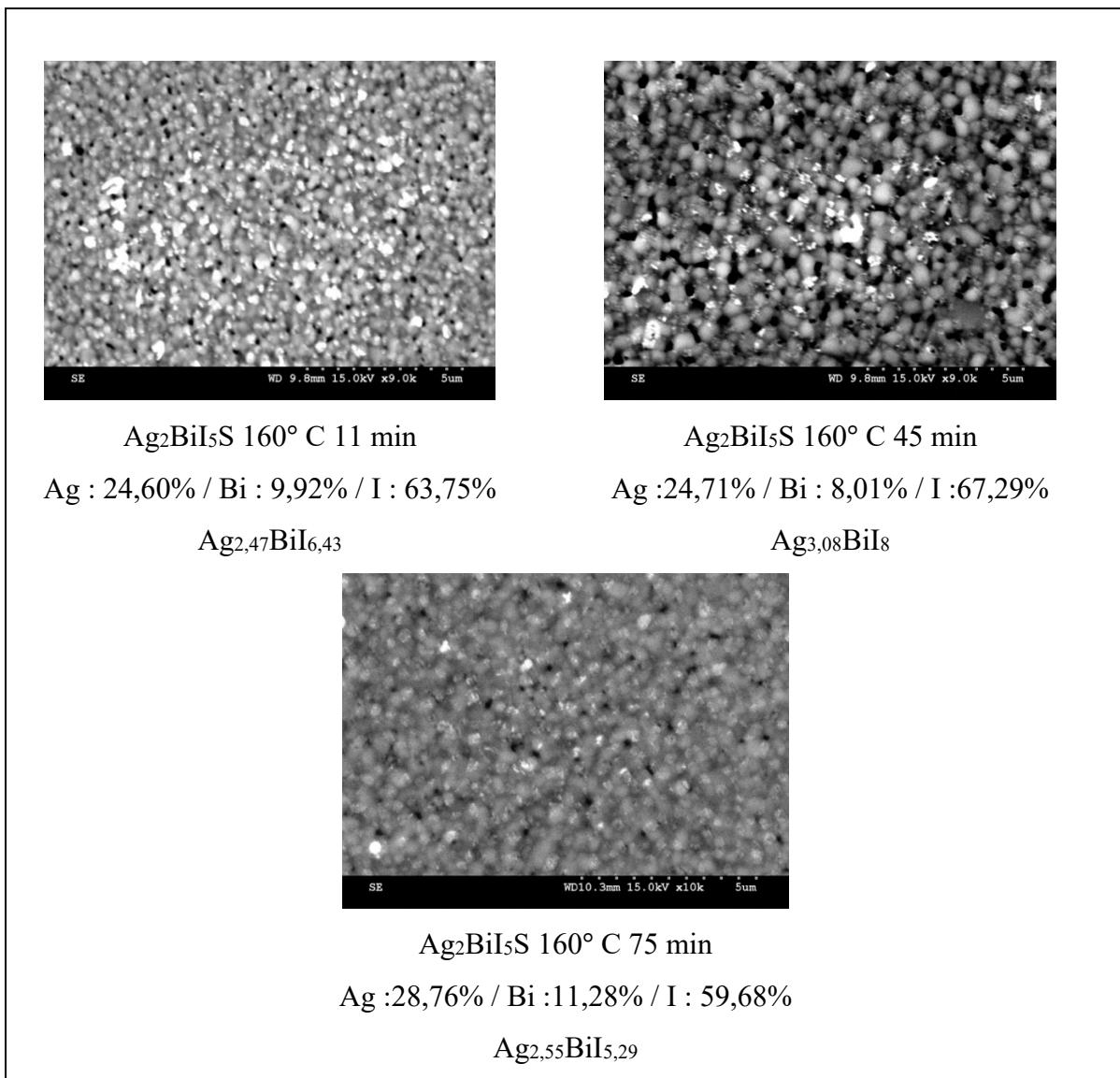


Figure 3.50 Images SEM des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ en fonction du temps de recuit

Cela étant dit, à partir de Figure 3.51, la rugosité de surface (avec l'indicateur RMS) des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe 160°C 30 min et AG2BII5S 160°C 30 min est respectivement d'environ 7 nm et 20 nm. Sachant que l'épaisseur des deux échantillons est d'environ 330 nm,

on peut affirmer que la méthode de déposition permet d'avoir des échantillons très peu rugueux. Par contre, effectivement, la couche séquentielle est plus rugueuse que celle en co-évaporation ce qui est dû aux agrégats d'AgI.

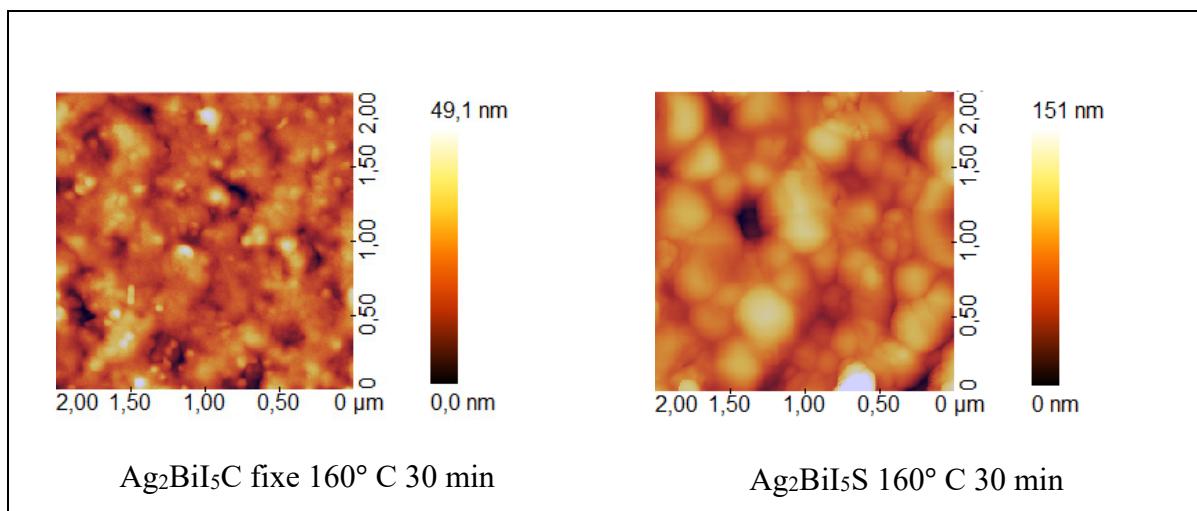


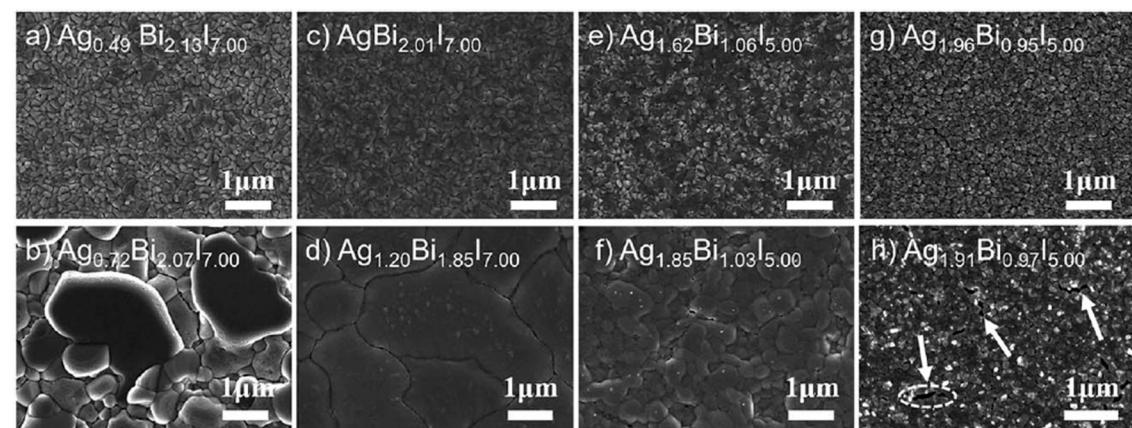
Figure 3.51 Images AFM des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuites à 160°C pendant 30 minutes

3.4.2 Discussion

L'objectif de cette section est de justifier les résultats présentés en raison de la méthode d'évaporation et en comparaison avec la littérature actuelle.

Pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ fixe, on constate que la densité de vides augmente lorsque la proportion de bismuth diminue. Cela semble donc indiquer que l'augmentation du temps de recuit favorise l'évaporation du bismuth, cela concorde avec l'agitation thermique du BiI_3 qui s'évapore autour de 200°C à basse pression (~ 3 mbar), tout comme confirme les résultats de Lu et al. De plus, le fait que la densité de particules d'AgI dans les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ augmente avec le temps de recuit, confirme bel et bien la disparition progressive du BiI_3 .

En effet, malgré la diversité de techniques de fabrication utilisées, les résultats en littérature confirment que les couches riches en BiI_3 comportent moins de vide que celles riches en AgI.



Tirée de Khazaee et al. (2019, p. 2100)

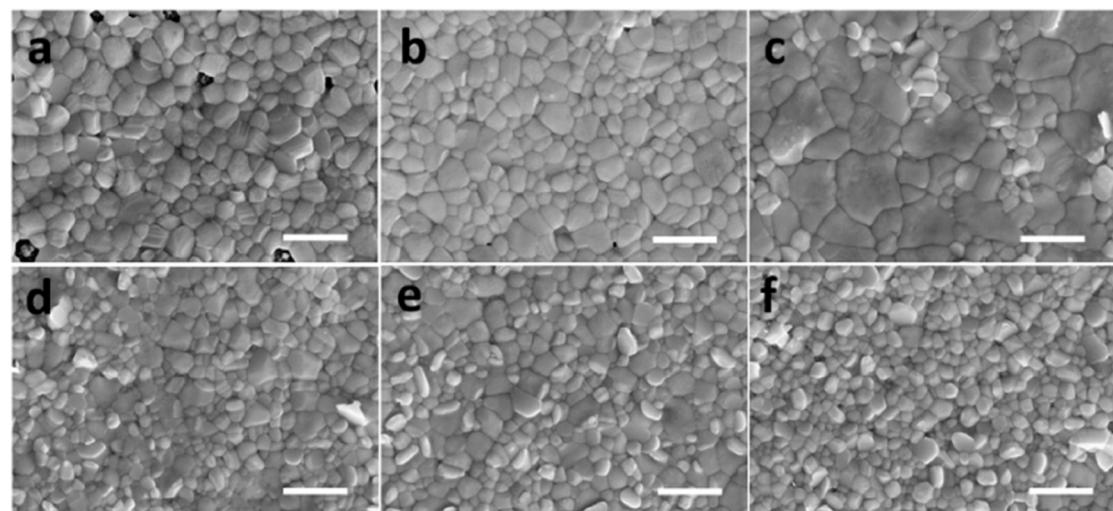


Fig. 1. SEM top views of $\text{AgBi}_3\text{x} + 1$ films. (a) AgBi_4 ; (b) $\text{Ag}_4\text{Bi}_5\text{I}_9$; (c) $\text{Ag}_2\text{Bi}_3\text{I}_{11}$; (d) $\text{Ag}_4\text{Bi}_7\text{I}_{25}$; (e) AgBi_3I_7 ; (f) $\text{Ag}_4\text{Bi}_9\text{I}_{31}$. Scale bars are 1 μm .

Tirée de Shao et al. (2018, p. 83)

Figure 3.52 Revue des effets de la température sur la surface des couches Ag-Bi-I partie 1

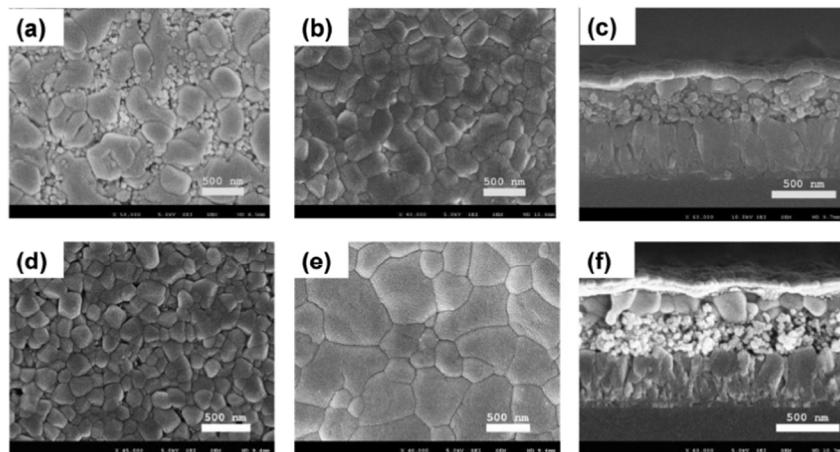


Figure 2. a) Scanning electron microscopy images of the normal spin coated, b) dynamic spin-coated thin films of AgBiI_4 , d) normal spin coated and e) dynamic spin coated thin films of Ag_2BiI_5 , and panels (c) and (f) illustrates the solar cell device cross-section of dynamic spin-coated thin films of AgBiI_4 and Ag_2BiI_5 , respectively.

Tirée de Ghosh et al. (2018, p. 3)

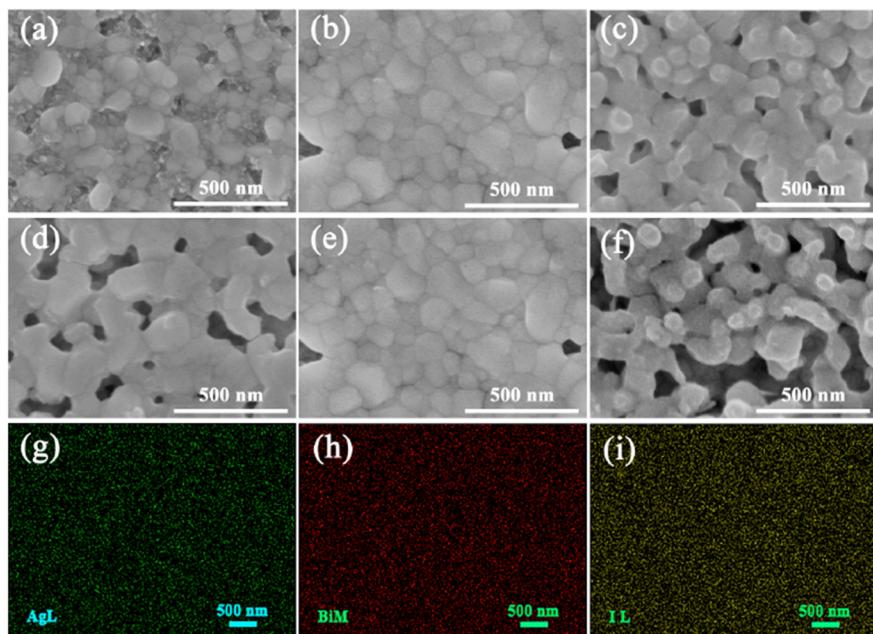


Figure 2. Top-view SEM images of the 0.4 M (a), 0.6 M (b), and 0.8 M (c) AgBiI_4 films on mesoporous TiO_2 annealed at 150 °C and the SEM images of 0.6 M AgBiI_4 at 130 (d), 150 (e), and 180 °C (f) annealing, respectively. EDS elemental maps of Ag (g), Bi (h), and I (i) in 0.6 M AgBiI_4 annealed at 150 °C.

Tirée de Lu et al. (2018, p. 4487)

Figure 3.53 Revue des effets de la température sur la surface des couches Ag-Bi-I partie 2

Pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, la disparition progressive des particules d' AgI avec le temps provient très probablement du fait que la synthèse est principalement unidirectionnelle, car les deux couches sont superposées l'une sur l'autre. Ainsi, on s'attend à ce que pour peu de temps de recuit (moins de 10 minutes), une portion de l'épaisseur conjointe aux deux couches soit synthétisée tandis que de part et d'autre de cette région restera encore des couches d' AgI et de BiI_3 , raison pour laquelle l'échantillon recuit à 11 min comporte une plus grande densité de particule d' AgI que l'échantillon de 45 minutes. Par contre, les données présentées comportent 2 anomalies. La première est que l'échantillon recuit à 75 minutes possède une densité de vides plus petite que celui recuit à 11 minutes. La seconde est que l'échantillon recuit à 45 minutes comporte plus de vides que celui recuit à 75 minutes. Si on assume qu'en réalité la croissance des cristaux atteint son meilleur état après 75 minutes, il est illogique d'après ce qui est mentionné plus haut, que la proportion de bismuth dans l'échantillon à 75 minutes soit plus grande que celle à 45 minutes, alors que l'échantillon à 11 minutes a la plus grande proportion. En d'autres termes, c'est comme si d'abord le bismuth s'évapore des couches pour ensuite être réabsorbé, ce qui est physiquement impossible. Nous attribuons donc ces deux anomalies, à soit une non-uniformité des $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ ou à des erreurs de manipulation lors de la conservation des échantillons. En effet, nous avions remarqué que les échantillons à 11 minutes et 45 minutes étaient chauds lorsque nous les avons utilisés pour l'analyse, car ils avaient été conservés dans le sas de la boîte à gants et non pas dans la boîte à gants, elle-même. Il se pourrait bien alors qu'une évaporation considérable de BiI_3 se soit produite pendant cette période de conservation.

En conclusion, les résultats suivants suggèrent qu'en utilisant la méthode d'évaporation thermique, pour avoir une couche libre de vide et une excellente rugosité possible, il est nécessaire d'avoir des couches Ag-Bi-I riches en BiI_3 . De premier abord, la méthode de co-évaporation est donc la mieux adaptée dans ce contexte. Cependant, comme on a vu précédemment, cette dernière souffre d'un problème de reproductibilité de proportions, ce qui est crucial pour la cristallinité et les performances en général d'une cellule solaire. Ainsi, l'utilisation de la méthode séquentielle sera mieux appropriée, car il est plus facile de contrôler les proportions et donc plus facile de doper de manière précise les couches synthétisées. Cela

étant dit, Ghosh et al. ont démontré que même avec une couche riche en AgI, il est possible d'éliminer les vides en chauffant le substrat pendant le dépôt des précurseurs.

3.5 Mobilité des trous et des électrons

Dans cette section, nous présentons les résultats des mesures de mobilité obtenues avec la méthode SCLC pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuits selon les conditions optimales avec la méthode du courant limité par la charge d'espace. Ainsi, nous abordons d'abord la mobilité des trous avant d'aborder celle des électrons.

3.5.1 Trous

Pour les mesures de mobilité des trous, rappelons que la configuration utilisée était : Ag (~ 100 nm)/ MoO_3 (~ 25 nm)/ $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S,C}$ ($200 - 330/370$ nm)/PP/ITO. Avec cette configuration, nous avons changé l'épaisseur de la couche absorbante à deux reprises, car les premières mesures avec 200 nm d'épaisseur étaient tous court-circuitées que cela soit avec les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ ou $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. On peut expliquer l'échec des premières mesures par la présence de vide au sein des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ qui augmentent les probabilités de contact entre l'argent et l'ITO. En effet, comme on peut le voir sur les images SEM, les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuites présentent toujours du vide. Sachant que l'épaisseur de l'électrode d'argent est autour de 100 nm et qu'on a déposé l'oxyde de molybdène (~ 25 nm) sur la couche active et considérant la rugosité de la surface de la couche active telle que déterminée par l'AFM, il est fort probable que ces vides soient des espaces propices aux contacts entre le MoO_3 et l'ITO. Cependant, après avoir augmenté l'épaisseur de 200 nm à 330-370 nm, toutes les courbes J-V des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ présentaient encore des courts-circuits et seulement quatre courbes J-V des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ présentaient les zones d'intérêts 2 et/ou 3.

Ainsi, l'épaisseur a influencé l'allure des courbes J-V des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ de sorte que plus épaisses étaient les couches, moins de courts-circuits se sont produits. Par contre, le fait que les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ étaient tous court-circuitées malgré l'augmentation de l'épaisseur indique qu'à part l'épaisseur, d'autres facteurs sont responsables de la prédominance des courts-

circuits. En effet, comme présentées dans la prochaine section, pour sensiblement la même épaisseur, les mesures de mobilité électronique des Ag₂BiI₅S ont été plus concluantes que celles des trous. Or, en règle générale, avec la méthode de SCLC, il est plus facile de mesurer la mobilité des trous d'un semi-conducteur que celle des électrons. Il est donc clair que les échantillons de mobilité de trous telles que configurées présentent certaines particularités facilitant les courts-circuits. Cependant, nous ne savons pas en réalité les causes principales de ces courts-circuits, mais nous avions tenté d'augmenter la tension pour les observer les zones d'intérêts 2, 3 et 4. Cependant, après un certain seuil (proche de 10 V), on assiste à un détachement de l'électrode d'argent, voir Figure 3.54, car l'augmentation de la tension induit une augmentation fulgurante du courant, ce qui combiné à la résistance du dispositif aurait augmentée excessivement la chaleur, causant ainsi le détachement de l'électrode d'argent.

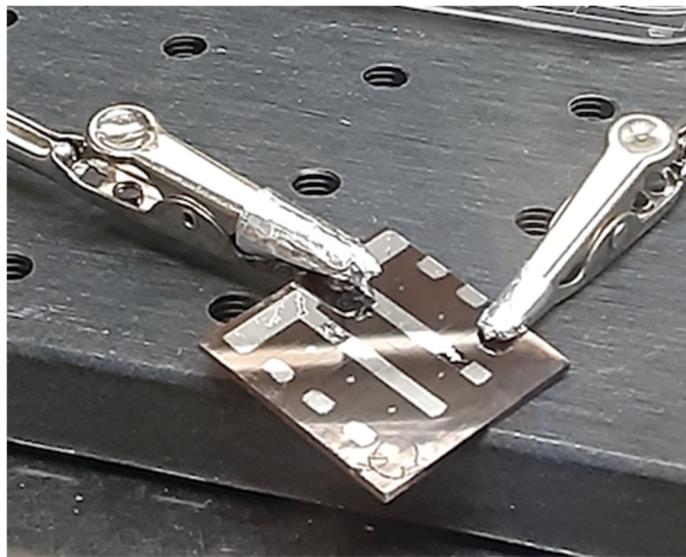


Figure 3.54 Dégradation de l'électrode d'argent sous haute tension (~ 10 V)

Cette réalité demande d'investiguer de manière approfondie l'effet de l'électrode d'argent ainsi que des couches HTM (MoO₃ et PEDOT:PSS) sur les courbes J-V des échantillons, ce qui représente en soi un travail de recherche. Faute de temps nous n'avons pas pu réaliser cette recherche. Toutefois, concentrons-nous sur les seuls résultats que nous avons obtenus tels que présentés à la Figure 3.55.

Comme on peut remarquer à la Figure 3.55, les zones 1, 2 et 3 apparaissent clairement dans 3 courbes J-V. La zone 1 est de pente (p) 1, la pente de la zone 2 est sensiblement égale à 2 et la pente de la zone 3 est largement supérieur à 2. On présente aussi sur le graphique la tension V_c correspondant à la tension de transition entre la zone 1 et la zone 2. Nous reviendrons sur son utilité, plus tard.

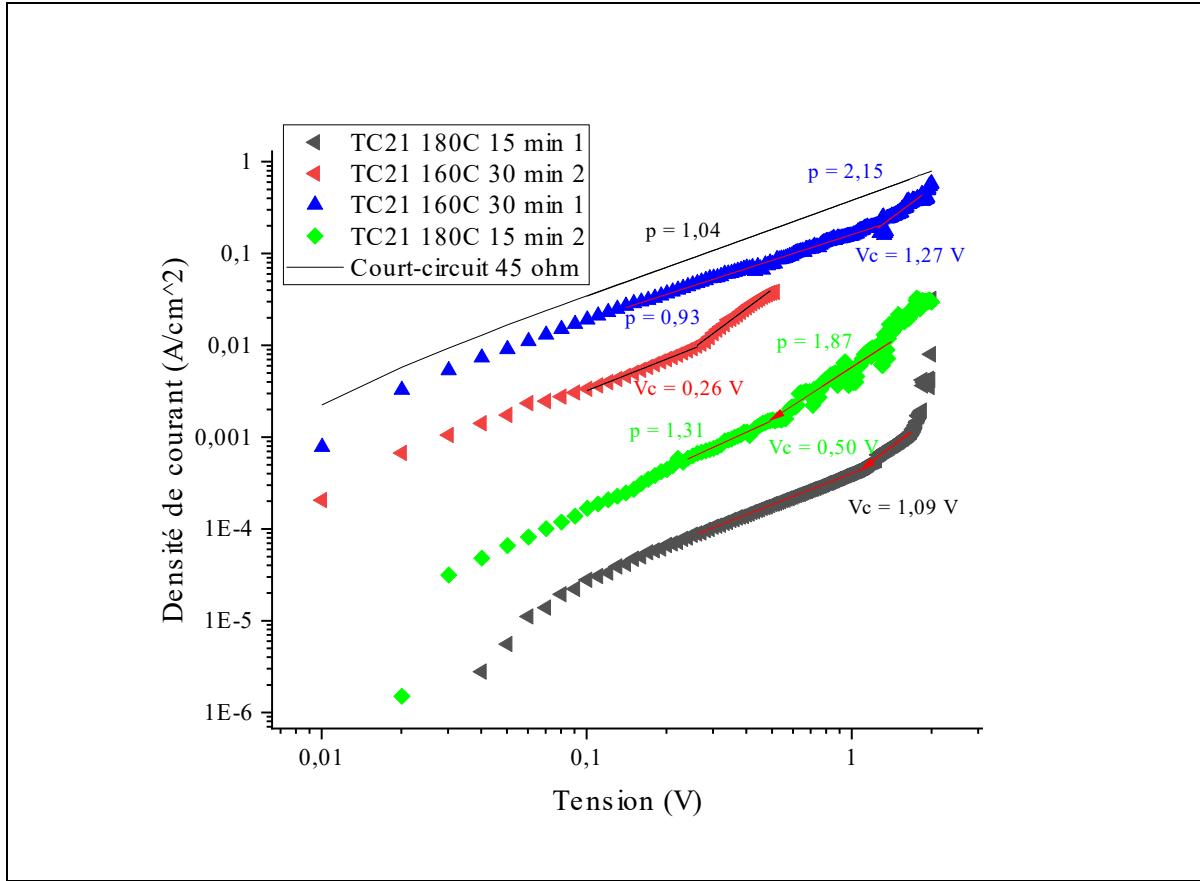


Figure 3.55 Courbes I-V au noir pour la mobilité des trous des couches Ag₂BiI₅C recuites

Si l'on se concentre seulement sur le courant à basse tension, on conclura que les échantillons recuits à basse température ont une meilleure mobilité des trous que ceux recuits à haute température, voir le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Mobilités moyennes des trous pour les couches Ag₂BiI₅C en fonction du recuit

Échantillons Ag ₂ BiI ₅ C	Mobilité moyenne des trous (cm ² /V.s)
180° C 15 minutes	~ 2,2 x 10 ⁻⁶
160° C 30 minutes	~ 1,5 x 10 ⁻⁴

Pour la détermination des mobilités présentées, nous avons utilisé l'équation de Mott-Gurney à basse tension. On s'attend donc à ce que les valeurs obtenues sont une estimation minimale de la mobilité réelle des échantillons, car cette équation considère exclusivement une contribution du courant de dérive. Or, la présence de pièges dans le matériau induit aussi une contribution non négligeable du courant de diffusion (Kirchartz, 2013). Ainsi, pour correctement estimer la mobilité, il est commun d'utiliser la loi de Mott-Gurney à haute tension ou dans la zone 4 (Kirchartz, 2013). Dans notre cas, seule la courbe en rouge (échantillon recuit à 160° C 30 min) possède la zone 4, car on y remarque une diminution du courant après la zone 2, ce qui est associée à la résistance des contacts métalliques (Blakesley et al., 2014). De plus, seule la courbe rouge a été obtenue en sens direct (de 0 à ~0,6 V) alors que les trois autres courbes ont été obtenues en sens inverse (de 3 à 0 V). Il est recommandé, lors du calcul de mobilité, d'utiliser les données mesurées en sens direct plutôt qu'en inverse (Blakesley et al., 2014), afin de minimiser l'impact de la tension et le mouvement des ions qui cause l'hystérésis. Ainsi, la courbe J-V de l'échantillon Ag₂BiI₅C 160° C 30 min #2 semble tout à fait idéale et la mobilité des trous ainsi obtenue est d'environ $1,2 \cdot 10^{-4}$ cm²/V.s. À notre connaissance, il s'agit de la première valeur de mobilité des trous répertoriée en littérature pour les couches synthétisées avec la méthode SCLC. En effet, on retrouve en littérature la valeur de $1,74 \pm 0,3$ cm²/V.s (Ghosh et al., 2018), mais il s'agit d'une mobilité estimée avec la technique d'effet Hall.

Remarquons qu'à la Figure 3.55, la zone 3 est plus large et plus précoce pour les échantillons recuits à 180° C que pour ceux recuits à 160° C, signe que dans les échantillons recuits à haute température, il y a soit une disparité entre les concentrations de pièges à trous et les ions mobiles et/ou qu'il y a une différence entre les travaux de sorties de l'argent et l'ITO. On sait que la fonction de travail de l'ITO est bien connue et est autour 4,7 eV, mais que celle de

l'argent peut varier entre 4,26 eV pour une couche épaisse polycristalline jusqu'à environ 4,72 eV pour un monocristal en fonction des plans cristallins et de la température de recuit (Dweydari & Mee, 1975). Donc, il se pourrait bien que la présence de la précocité et la largeur de la zone 3 dans les courbes J-V des échantillons recuits à 180° C soient due à la différence des travaux de sorties entre l'argent et l'ITO. Cependant, si réellement c'était le cas, on devrait observer le même phénomène pour les échantillons recuits à 160° C, mais ce n'est pas le cas. Donc, on peut dire la présence et la précocité de la zone 3 observée est principalement influencée par la concentration des pièges à trous et la concentration des ions. Le fait que la zone 3 apparaissent aussi tardivement dans les échantillons recuits à 160° C semble indiquer que les couches en question comportent moins de défauts ou de pièges à trous que les couches recuites à 160° C. Cela est en accord avec les images SEM, montrant que l'augmentation du temps de recuit induit l'augmentation de la densité de vides entre-autre attribuable à l'évaporation de BiI₃.

Cela étant dit, dans les conditions idéales, V_C s'approcherait de 0,9 V. Cependant V_C de l'échantillon le plus idéal, soit Ag₂BiI₅C 160° C 30 min #2, un a V_C ~ 0,3 V. On peut donc supposer que soit les conditions expérimentales ont introduit des interactions physiques qui ne sont pas prises en compte par le modèle utilisé, ou d'autres paramètres non considérés sont à l'origine de cette différence. Cela représente un autre sujet de recherche en soi.

En conclusion, les mesures de mobilités des trous ont montré qu'il est nécessaire de réduire la densité de vides dans les couches absorbantes afin de réduire l'occurrence des courts-circuits. L'une des méthodes qui s'est avéré efficace dans la réduction des courts-circuits est l'augmentation des épaisseurs des couches Ag₂BiI₅C de 200 à 330 nm. Cependant, cette méthode n'a pas produit des résultats pour les couches Ag₂BiI₅S (de 200 à 370 nm), mettant l'emphase sur l'importance d'investiguer d'avantage l'architecture choisie et de déceler les mécanismes réels sous-jacents aux courts-circuits observés. Quant aux mobilités des trous, les couches Ag₂BiI₅C recuites à 160° C semblent présenter moins de pièges et de meilleures valeurs de mobilité (x 100 plus élevées) que les couches recuites à 180° C. La valeur de mobilité des trous la plus fiable obtenue est de $1,2 \cdot 10^{-4}$ cm²/V.s et est du même ordre de

grandeur que la mobilités des trous des couches HTM (PEDOT:PSS et MoO₃) obtenues avec la même méthode (Blakesley et al., 2014). Par contre, la pérovskite pour la plus courante soit MAPbI₃, une mobilité de trous entre 1-5 cm²/V.s avec la méthode de SCLC.

3.5.2 Électrons

Pour la mesure de la mobilité électronique, rappelons les configurations utilisées :

1. Ag (~100 nm)/PC₆₀BM(1,2)/Ag₂BiI₅C,S (~ 350 et 500 nm)/PC₆₀BM2/ITO.
2. Ag (~100 nm)/nWO₃(~20 nm)/Ag₂BiI₅C(500 nm)/PC₆₀BM(1,2)/ITO.

La configuration 2 a été utilisée afin d'évaluer l'impact du changement de l'électrode de contact sur les mesures de mobilités et de déterminer quelle électrode est meilleur pour ce type de mesures. L'insigne PC₆₀BM(1,2) est employé, car pour le contact entre l'argent et les couches Ag₂BiI₅C nous avions utilisé une solution au PCBM fraîchement produite (PCBM2) et solution ancienne (PCBM1). La différence précise entre ces solutions est que la solution 1 fut mélangée pendant environ 15h à 70° C avant la déposition par centrifuge tandis que la solution 2 fut mélangée pendant 1h30 à la même température avant la déposition par centrifuge. La concentration des deux solutions était la même. Pour les échantillons AG2BII5S, seule la configuration 1 a été utilisée avec la solution PCBM2 de part et d'autre de la couche. Le terme nWO₃ désigne des nanoparticules d'oxyde de tungstène sous forme de poudre qui fut déposée par évaporation thermique. L'épaisseur des couches Ag₂BiI₅S étaient ~ 350 nm et ceux de Ag₂BiI₅C ~ 500 nm. Les échantillons Ag₂BiI₅S et Ag₂BiI₅C furent recuits entre 7 et 60 min, à la température de 160° C selon le meilleur protocole.

3.5.2.1 Couches Ag₂BiI₅C

Les mobilités électroniques des Ag₂BiI₅C présentées au Tableau 3.3 nous indiquent qu'en général, les échantillons recuits plus longtemps sont plus stables, c'est-à-dire que l'on peut répéter les mesures de mobilité sans grand changement des courbes J-V. Le Tableau 3.3 présente la mobilité moyenne des couches Ag₂BiI₅C. Comme pour les trous, pour déterminer la mobilité présentée au Tableau 3.3 nous avons utilisée obtenue la loi de Mott-Gurney à basse

tension. Nous nous attendons donc à ce que les mobilités calculées soient des valeurs minimales des mobilités électroniques réelles.

Pour les échantillons Ag₂BiI₅C, nous pouvons conclure que l'électrode de nWO₃ n'est pas adéquate comparée à PCBM, car les mobilités obtenues sont au moins 10 fois plus faibles que les mobilités obtenues avec PCBM, ce qui indique un problème d'injection. De plus, on remarque un grand écart-type lorsqu'on utilise nWO₃, ce qui implique une irrégularité des courbes J-V et donc une irrégularité des interactions physiques au sein du dispositif dans cette configuration.

Tableau 3.3 Mobilités électroniques moyennes des couches Ag₂BiI₅C en fonction du recuit et l'électrode à l'interface

Couches Ag₂BiI₅C	Mobilité moyenne des électrons (x 10⁻⁴ cm²/V.s)	Échantillons statistiques
160° C 10 min PCBM1	4,0	1
160° C 10 min PCBM2	1,7 ± 0,3	6
160° C 30 min PCBM1	2,7 ± 0,1	3
160° C 30 min nWO ₃ PCBM2	0,026 ± 0,001	2
160° C 60 min nWO ₃ PCBM1	0,4 ± 0,4	7
160° C 60 min PCBM2	2,0 ± 0,2	5

Concernant le PCBM, on remarque les mobilités obtenues avec la solution ancienne de PCBM sont toujours plus élevées que celles avec la solution fraîche. Cela tend à indiquer une meilleure extraction des électrons lorsque la solution est traitée selon les conditions expérimentales mentionnées. Il est possible que l'évaporation avec le temps du solvant lors du traitement augmente la concentration de PCBM de sorte que la couche PCBM1 (chauffée pendant 15h) soit plus compacte que celle de PCBM2 (chauffée pendant 1h30), augmentant ainsi un meilleur contact avec le métal mais aussi et avec la couche active de manière à faciliter l'injection des électrons.

Les valeurs de mobilités obtenues ici sont similaires à celles des trous, soit de l'ordre de 10^{-4} cm²/V.s. De plus, on remarque que pour les couches Ag₂BiI₅C avec PCBM2, recuire 10 minutes ou 60 minutes, n'a pas vraiment influencé la valeur de la mobilité, si ce n'est par une légère augmentation. Il est possible que ce changement ne reflète pas exactement les performances de la couche, car si on s'attarde sur l'échantillon recuit pendant 30 minutes avec PCBM1, on remarque une mobilité plus élevée qu'à 10 minutes de recuit ou même à 60 minutes avec PCBM2. Donc, il se pourrait bien que le problème d'injection dû à la qualité de du PCBM écrante sur la réalité de la mobilité électronique des échantillons en fonction du temps de recuit. Cependant, sachant le problème de reproductibilité associé à la méthode de co-évaporation, vu les résultats de diffraction présentés et les bandes d'énergies, un temps de recuit autour de 30 min serait le plus adéquat pour les couches Ag₂BiI₅C. À notre connaissance, les valeurs de mobilité électronique présentées au Tableau 3.3 sont les premières répertoriées en littérature pour les couches Ag₂BiI₅ avec la méthode SCLC. Pour une pérovskite courante à haute bande interdite comme le nôtre (~ 2 eV) telle que la pérovskite MAPbBr₂, la mobilité électronique obtenue par SCLC et pulsation est d'environ 13 cm²/V.s (Le Corre et al., 2021), ce qui est environ 10^4 plus élevé que les valeurs présentées ici. Pour la pérovskite la plus courante soit MAPbI₃, on dénote une mobilité électronique entre 5-10 cm²/V.s (Motta, El-Mellouhi, & Sanvito, 2015), par la méthode de SCLC. Ainsi, il semble que les couches Ag₂BiI₅C aient une conductivité électrique très basses comparées aux pérovskites actuelles.

La Figure 3.56 présente les meilleures courbes J-V utilisées pour déduire la mobilité des échantillons de type Ag₂BiI₅C. On entend par meilleure, la courbe pour laquelle la pente de la zone 2 est la plus proche de 2.

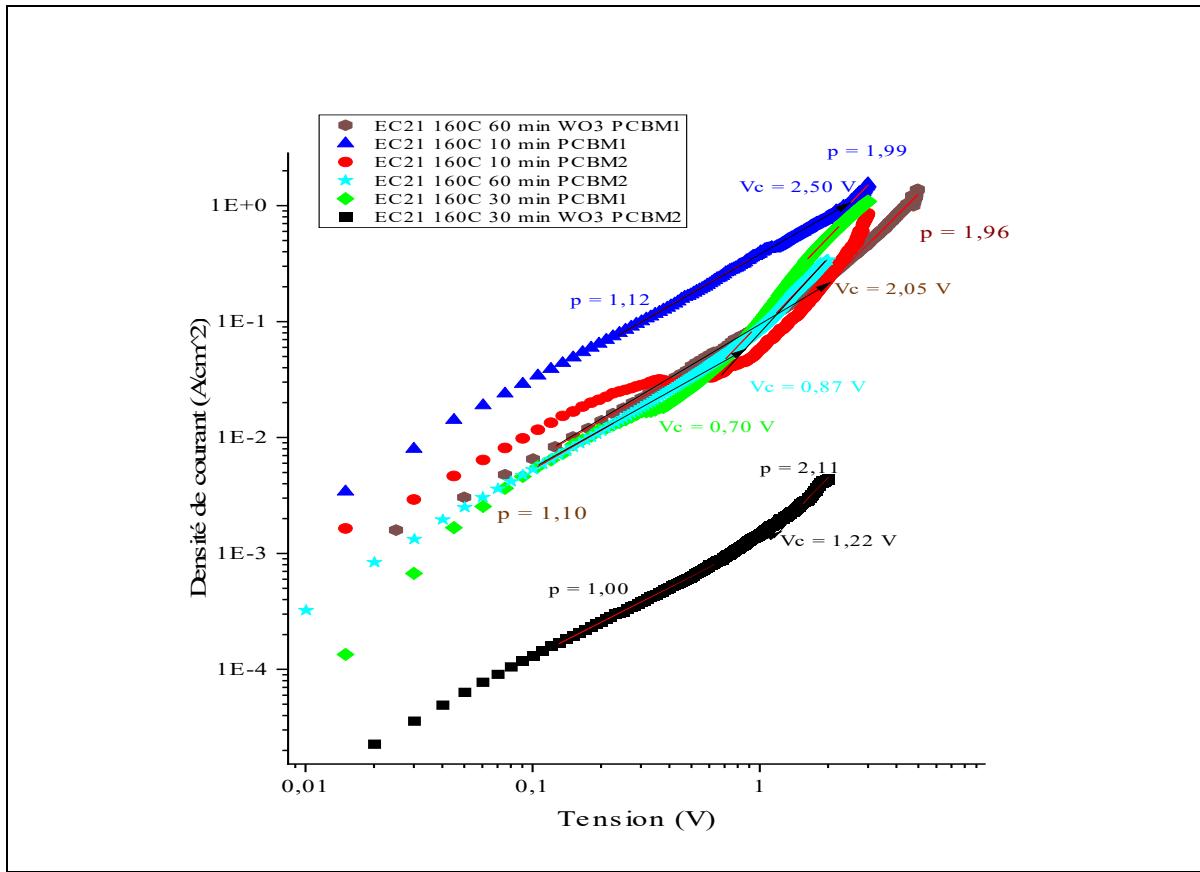


Figure 3.56 Meilleurs courbes I-V au noir pour la mobilité électronique des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ en fonction du recuit et des électrodes d'interfaces

Notons que les courbes présentées ont tous été mesurées en sens inverse (de 3 à 0 V), du coup les courbes J-V présentées ne sont pas fiables dans l'absolue et les effets de la tension et de l'hystérésis ont été négligés lors du calcul de mobilité. Pour éliminer un peu l'effet de l'hystérésis et celui de la tension, il aurait fallu mesurer le courant en sens direct et utiliser l'équation de Murgatroyd (Kirchartz, 2013). Une manière de significativement réduire l'effet de l'hystérésis est d'appliquer la tension par pulsations comme expliqué par Le Corre et al. Cependant, nous nous sommes rendu compte de l'effet de la tension et de son sens d'application très tard après les mesures, et à ce moment-là, l'électrode d'argent était déjà dégradée, voir Figure 3.57. Cela nous a empêché, faute de temps, de reproduire les mesures de mobilités. À la Figure 3.57, nous présentons justement un échantillon de mobilité électronique dont l'électrode d'argent est en pleine disparition après 1 semaine de conservation sous azote.

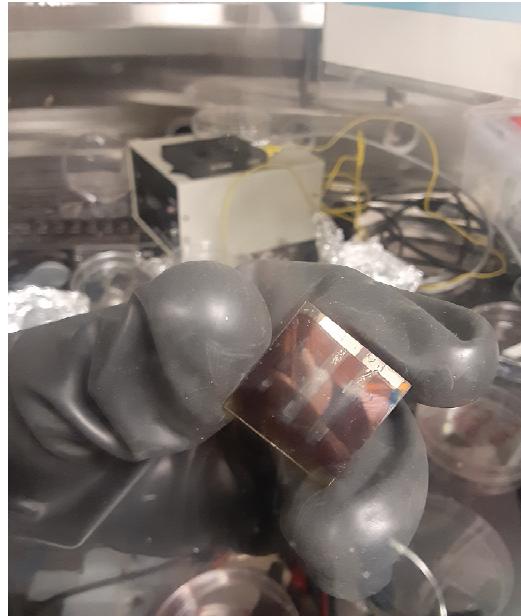


Figure 3.57 Dégradation de l'argent après les mesures de mobilité électronique d'un échantillon $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, conservé pendant 1 semaine sous azote

Visuellement, cette dégradation ressemble à une disparition de l'électrode d'argent à la surface de l'échantillon. Une des hypothèses plausibles est que le BiI_3 est un matériau très corrosif, il se pourrait qu'avec le temps cela soit la cause de la disparition de l'électrode d'argent. En effet, selon la méthodologie définie, l'épaisseur des électrodes ($n\text{WO}_3$, MoO_3 et PCBM) sont très minces et considérant l'agitation thermique non négligeable de BiI_3 à température ambiante et surtout lors de l'application de la tension, il est probable qu'une partie du précurseur rentre en contact avec l'argent causant ainsi sa dégradation. Cette réalité nécessite en soi plus d'investigations, car elle nuit grandement à la reproductibilité des mesures de mobilité.

En conclusion, on retient de ces mesures que les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuits plus longtemps offrent une meilleure stabilité des couches lors des mesures de mobilité électronique que les échantillons recuits moins longtemps. Cela est indication que l'augmentation du temps de recuit améliore la cristallinité des $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ lorsque recuites à 160°C en conditions ambiantes. La température optimale de recuit se situerait autour de 30 minutes compte tenu de toutes les caractérisations présentées jusqu'à présent. Les mobilités électroniques déterminées

s'apparentent à celles des trous, soit de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ce qui est relativement très faible par rapport aux couches pérovskites courantes. L'expérimentation réalisée a permis de conclure que les nanoparticules de tungstène utilisés comme couche ETL sont moins efficaces que le PCBM en ce qui s'agit de l'injection du courant. De plus, il semble que chauffer la solution de PCBM pendant 15h avant de faire le dépôt par centrifuge permet d'avoir de meilleurs résultats en mobilité qu'une solution chauffée pendant 1h30, signe d'une meilleure injection du courant, probablement due au caractère compact de la couche PCBM déposée. Finalement, les valeurs de mobilités et les courbes J-V présentées ici doivent être prises à titre indicatif, car l'effet de la tension et l'hystérosis n'ont pas été minimisées lors du traitement des données, ce qui rend difficile l'analyse approfondie des résultats. Notons, qu'il aurait été possible de remédier à la situation, mais c'est à ajouter à tout cela la dégradation rapide de l'électrode d'argent avec le temps, ce qui nécessite en soi un travail de recherche approfondi.

3.5.2.2 Couches Ag₂BiI₅S

Le Tableau 3.4 présente les mobilités moyennes calculées ainsi que l'échantillonnage statistique associé. Contrairement aux mesures avec les trous, comme on peut le remarquer dans le Tableau 3.4, pour les couches Ag₂BiI₅S, plusieurs mesures se sont avérées concluantes. En effet, peu d'échantillons montraient une domination importante de la zone linéaire, pourtant l'épaisseur dans les deux expériences (trous vs électrons) était similaire.

Tableau 3.4 Mobilités électronique moyennes des couches Ag₂BiI₅S en fonction du recuit

Couches Ag ₂ BiI ₅ S	Mobilité moyenne des électrons ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)	Échantillons statistiques
160° C 7 min	3 ± 2	4
160° C 17 min	$0,9 \pm 0,1$	3
160° C 33 min	$1,4 \pm 0,3$	8
160° C 60 min	$0,17 \pm 0,06$	4

Comme on peut remarquer au Tableau 3.4, si on ignore pour l'instant la valeur de la mobilité après 7 minutes de recuit, on constate, comme dans le cas des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, que la mobilité augmente légèrement avec le temps de recuit. Cependant, contrairement aux échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, elle semble diminuer après 60 minutes de recuit d'un ordre de grandeur. Ainsi, selon ces données le temps optimal de recuit se situerait entre 33 et 60 minutes. Cela concorde avec les investigations jusqu'à maintenant, car d'après les mesures d'absorption, 50 minutes de recuit donnaient la meilleure absorption dans le visible et la bande interdite ne semblait plus diminuer après 50 minutes de recuit. De plus, comme l'on n'a pu le voir dans les résultats XRD, à partir de 60 minutes de recuit apparaît des pics d' AgI , signe d'un début de dégradation, alors qu'à 30 min apparaissait des pics de la phase Ag_2BiI_5 qui étaient absents dans l'échantillon de 60 minutes. Le temps optimal de recuit se situerait donc entre 33 et 50 minutes. Ainsi, il est clair que meilleur est la phase, meilleure est la mobilité. Dans la section discussion, nous aborderons plus en détails les causes présumées de la diminution drastique de la mobilité.

L'échantillon à 7 minutes de recuit est particulier, car il semble indiquer une valeur élevée de la mobilité pour peu de recuit. Cependant, en considérant l'écart-type de cette valeur, on déduit une grande variation à la valeur moyenne, indiquant ainsi une instabilité des mesures obtenues, et donc une instabilité de l'échantillon en tant que tel. Sachant que les spectres de diffraction de l'échantillon recuit à 10 minutes comportent plus de pics d' AgI que les échantillons recuits plus longtemps, il est normal que la valeur de mobilité soit la plus instable, car il possible que la conduction ionique provenant de BiI_3 et ou d' AgI soit non négligeable par rapport à la conduction électronique. Rappelons que la couche séquentielle correspond un empilement physique des deux précurseurs. Donc, plus bas le temps recuit, moins épaisse est la région synthétisée, car la synthèse est limitée par la diffusion des précurseurs.

La Figure 3.58 présente la meilleure courbe utilisée lors du calcul de mobilité de chaque échantillon. Contrairement aux autres expériences, nous avions observés pour les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 33 min et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 17 min une différence entre le courant direct et le courant inverse, signe d'une différence des fonctions de travail des métaux utilisés. De plus,

sur les 4 courbes présentées, $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 33 min et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 17 min ont été mesurés en sens direct (0 à 6 V, 0 à 8 V) tandis que les deux autres ont été mesurées en sens inverse (3 à 0 V). Pour les échantillons en sens direct, c'est le courant inverse (négatif) qui était le meilleur courant, tandis que pour les échantillons en sens inverse c'est le courant direct (positive). Ainsi, il semble que d'échantillons à échantillons la tension induite change de côté, de sorte qu'on ne puisse pas dire exactement, quel métal était responsable de la tension induite.

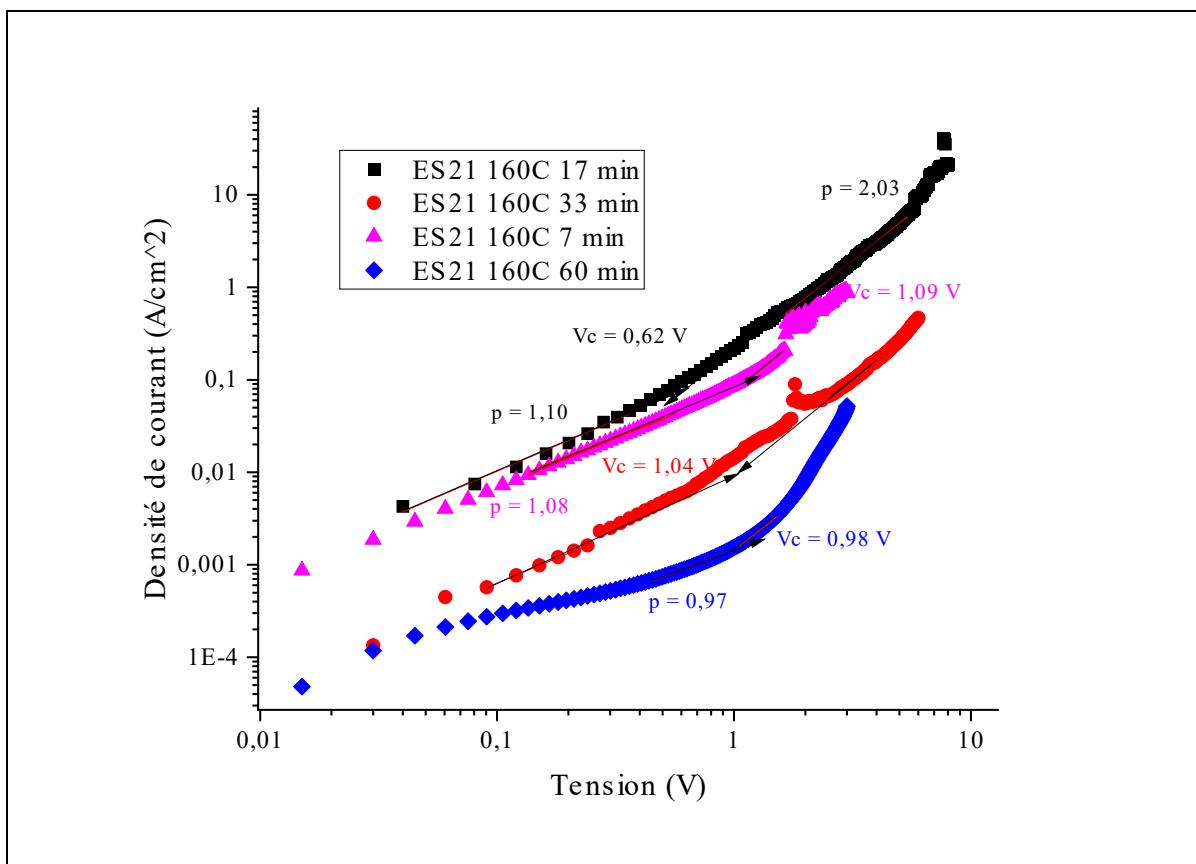


Figure 3.58 Meilleurs courbes I-V au noir pour la mobilité des électrons des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ en fonction du recuit

Remarquons que les échantillons mesurés en sens direct ne comportent pas une zone linéaire proprement dite et que $V_c \sim 1 \text{ V}$ ou $V_c < 0,9 \text{ V}$. De ces valeurs, nous pouvons assumer que les échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 33 min et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ 160° C 17 min ne sont pas très dopées en électrons de sorte que le niveau de fermi soit proche du centre de la bande interdite. En littérature, on dénote que la phase Ag_2BiI_5 a un niveau de fermi à $\sim 4,37 \text{ eV}$ (Jung et al., 2018),

soit environ 1,20 eV au-dessus de la bande de valence. Sachant que la bande interdite des échantillons $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S} \sim 1,93$ eV, la conclusion sur le niveau de dopage des échantillons est très plausible. On pourrait tenter de conclure sur les deux autres courbes également, mais vu que le sens de la tension est inverse, il se pourrait bien que l'hystérésis ait influencé plus significativement l'emplacement de V_c .

En conclusion, les mesures de mobilité électronique pour les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ ont été plus concluantes que les mesures de mobilité de trous, alors que l'épaisseur des deux couches étaient similaires à première vue. Ce qui pointe davantage sur l'importance du bon choix des couches HTM et ETL, car il semble qu'elles influencent grandement dans le phénomène de courts-circuits. Les mobilités électroniques des $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, sont d'un ordre de grandeur inférieure à celles des $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, soit environ 10^{-5} cm²/V.s. L'expérience de mobilité a permis de confirmer qu'à la température de 160 °C, plus long est le temps de recuit et meilleure est la mobilité électronique. Par contre, le temps optimal de recuit pour les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ se situent entre 33 et 50 minutes aux vues de tous les résultats présentés jusqu'à présent. Au-dessus de cet intervalle, la mobilité électronique chute d'un ordre de grandeur plus bas. Ainsi, la raison principale pour l'amélioration de la mobilité électronique est la qualité du cristal. Finalement, les mesures de mobilité semblent indiquer un faible niveau de dopage électrique des couches recuites entre 17 et 33 minutes.

3.5.3 Discussion

Dans cette section nous allons essayer de comparer et justifier les résultats des mobilités calculées par rapport à la nature des couches synthétisées. La remarque principale est le fait que les couches déposées séquentiellement semblent avoir des mobilités 10 fois plus faibles que les couches synthétisées par co-évaporation et pourtant, il est clair que la phase Ag_2BiI_5 des $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ recuites est plus complète que celle des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ recuites.

Lorsqu'on compare les courants produits par les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, on remarque que pour la même plage de tension, les couches produisent des courants plus ou moins

similaires. En effet, la différence d'épaisseur (500 nm pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et 350 nm pour $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$) n'a pas vraiment influencé les valeurs maximales du courant, signe que c'est la mobilité qui a diminué lorsque l'épaisseur a diminué. Il est rapporté en littérature que lorsqu'il y a une augmentation drastique ($\sim x10$) de la mobilité avec l'épaisseur de la couche, cela est une indication qu'il a un problème d'injection (Blakesley et al., 2014). Ce problème d'injection serait relié à la condition de charge d'espace. En effet, comme mentionné plus haut, une des conditions pour être limitée par la charge d'espace est que l'épaisseur de la couche soit au moins plus petite que deux fois la longueur de Debye. Cela étant dit, l'équation suivante nous permet aussi de savoir si la condition de la longueur de Debye est respectée (Rohr et al., 2017) :

$$N_d L^2 \approx \epsilon_r * 5,6 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (3.1)$$

Dans l'équation (3.1), lorsque le terme de gauche est plus élevé que celui de droite, le matériau est assez dopé pour se comporter de manière ohmique dans la zone 1, donc non limité par la charge d'espace. Tandis que lorsque le terme de gauche est plus petit que celui de droite, le matériau est peu dopé ou intrinsèque et est donc limitée par la charge d'espace. Finalement, lorsque les deux termes sont égaux, l'on peut autant utiliser la loi d'Ohm dans la zone 1 que l'équation de charge d'espace (Rohr et al., 2017).

Lorsqu'on compare les tensions V_c des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, on remarque seules les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ comportent des tensions V_c bien au-delà de 0,9 V (soient 2,05 V et 2,50 V). Cela indique que les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sont probablement plus dopées électriquement que les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Ainsi, en utilisant la densité électronique proposée par Ghosh et al. soit $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, une permittivité relative de 5 (Blakesley et al., 2014) et une épaisseur de 330 nm pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, on conclut que les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sont peu dopées, car le terme de gauche est inférieur à celui de droite, d'au moins un ordre de grandeur. Or, si on remplace l'épaisseur par 500 nm pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, on constate que les deux termes ont le même ordre de grandeur. Ainsi, il suffit que la densité de dopants avoisinant $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour que le terme de droite surpassé celui de gauche d'un ordre de grandeur.

Considérant que les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ présentent une proportion plus élevée de BiI_3 que les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, il est fort probable que l'insertion de BiI_3 dans la matrice de Ag_2BiI_5 agisse comme des sites de dopage de type n. En effet, la bande de valence de BiI_3 étant à environ à 6,1 eV (Crovetto et al., 2020) et en utilisant la bande interdite qu'on a déterminé, on conclut que sa bande de conduction est autour de 4,28 eV, voir Figure 3.59a). Or, la bande de conduction de la phase Ag_2BiI_5 est autour de 3,6 eV. Ainsi, l'existence d'états électroniques sous la bande interdite de Ag_2BiI_5 est très probable. D'ailleurs comme on peut le voir à la Figure 3.59b), BiI_3 est un matériau de type-n.

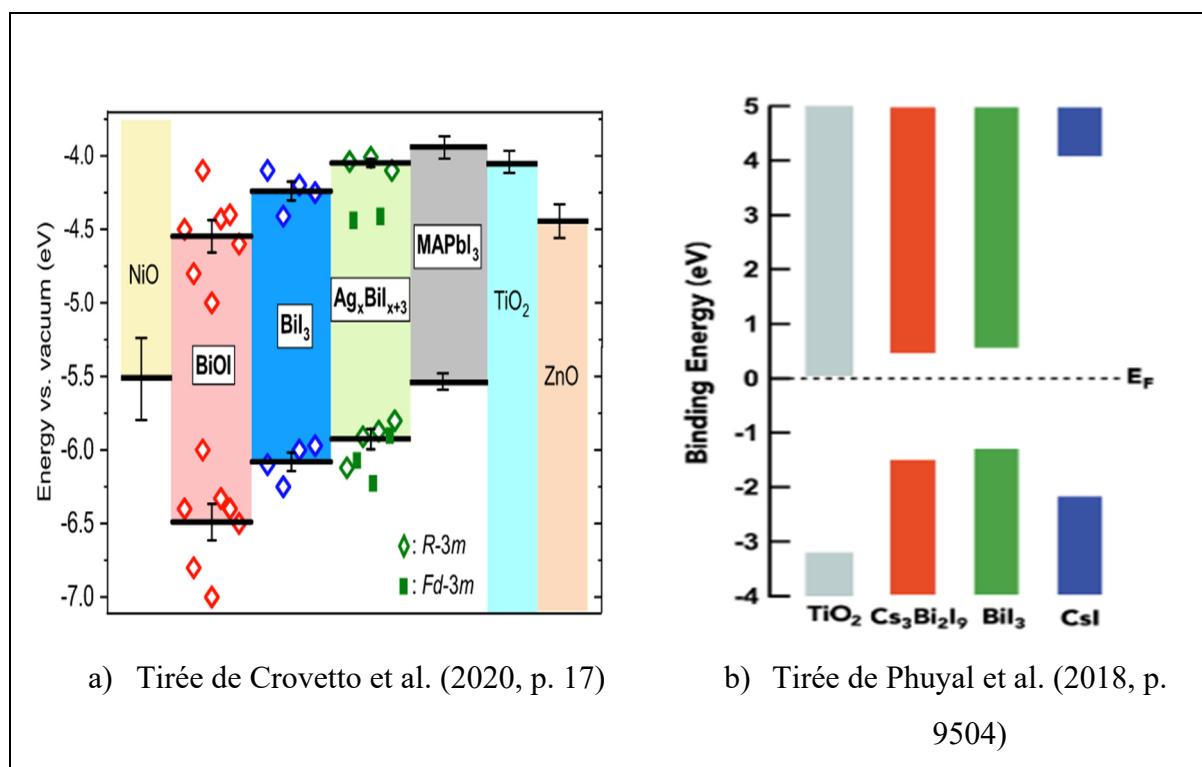


Figure 3.59 Comparaison bandes d'énergies et niveau de fermi de BiI_3 par rapport à d'autres pérovskites

Rappelons que les valeurs de mobilités électroniques et de trous présentées ici sont du même ordre de grandeur que la mobilité typique des trous des couches HTM (PEDOT:PSS et MoO_3) (Blakesley et al., 2014). Cependant, sachant que les corrections concernant le potentiel de contact, l'hystérésis et la résistance des contacts sont manquantes et que l'équation utilisée ne tient en compte ni du courant de diffusion ni de l'effet du champ électrique sur la mobilité, il

est clair que les valeurs présentées ici sont des valeurs minimales et devraient donc être prises à titres indicatifs. Par contre, à partir de ces valeurs, on pourrait estimer la résistance de série maximum provenant des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et séquentiellement évaporées. Pour ce faire on peut utiliser l'équation (1.8) et nous allons assumer que comme pour les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, la mobilité électronique et des trous pour les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sont similaires (soit $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Quant aux $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ nous allons prendre $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Assumons aussi que la densité électronique et de trous des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ est sensible $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ comme déterminée par Ghosh et al. et que celle des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Pour une épaisseur de 330 (pour séquentielle) et 500 nm (pour co-évaporation), sachant que l'aire est de $0,06 \text{ cm}^2$, on déduit que la résistance maximale des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est respectivement environ $42 \text{ k}\Omega$ et $6,5 \text{ k}\Omega$. Ce qui nous indique que le courant sortant d'une cellule de couche Ag_2BiI_5 co-évaporée devrait être supérieure au courant sortant d'une celle de couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. En assumant que les deux cellules ont le même V_{oc} , on s'attendrait donc à ce que les cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ soient plus efficaces que celles $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. C'est que nous verrons en détails, dans la prochaine section.

3.6 Résultats préliminaires des cellules solaires Ag_2BiI_5 et discussion

Dans l'ensemble, les cellules solaires Ag_2BiI_5 furent fabriquées selon la méthodologie présentée à la section 2.1. Les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ furent recuites en conditions ambiantes et les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sous azote. Tous avaient une épaisseur d'environ 380 nm. La température de recuit était de 160 °C et le temps de recuit était respectivement de 10 et de 30 minutes pour les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ et les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Quant aux couches HTM (PEDOT:PSS), ETL (PC₆₀BM), BL (BCP) et à l'électrode d'argent, elles ont été déposées exactement comme mentionnée à la sous-section 2.1.2. La configurations des cellules Ag_2BiI_5 était : Ag (~100 nm)/BCP/ PC₆₀BM / $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C,S}$ (~380 nm)/ PEDOT:PSS/ITO.

Tous les substrats des cellules ont été fixé adéquatement lors du dépôt thermique des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ et $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$. La mesure des courbes I-V sous illumination ont été réalisées avec les mêmes instruments et plateformes informatiques que les mesures de mobilité à la différence

que les échantillons furent illuminés à 1 SUN par un simulateur solaire de marque Oriel, voir Figure 3.60.



Figure 3.60 Simulateur solaire Oriel

3.6.1 Cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$

Les résultats des meilleures cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sont présentés à la Figure 3.61. D'après la Figure 3.61, la meilleure cellule $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ présente une efficacité voisinant 0,12%, avec un V_{oc} voisinant 0,63 V, un J_{sc} d'environ $0,6 \text{ mA/cm}^2$ et un FF d'environ 33%. La résistance de série associée à la meilleure cellule est d'environ $9 \text{ k}\Omega$ et sa résistance parallèle est de $25 \text{ k}\Omega$. La pire cellule a une résistance de série d'environ $12 \text{ k}\Omega$ et une résistance parallèle d'environ $23 \text{ k}\Omega$. En littérature, l'efficacité des cellules Ag_2BiI_5 se situe entre 1,74 – 2,62%, avec J_{sc} entre 5 – 7 mA/cm^2 , V_{oc} entre 0,5 – 0,7 V et FF entre 56 – 62,40 % (Ghosh et al., 2018; Jung et al., 2018; Zhu et al., 2017).

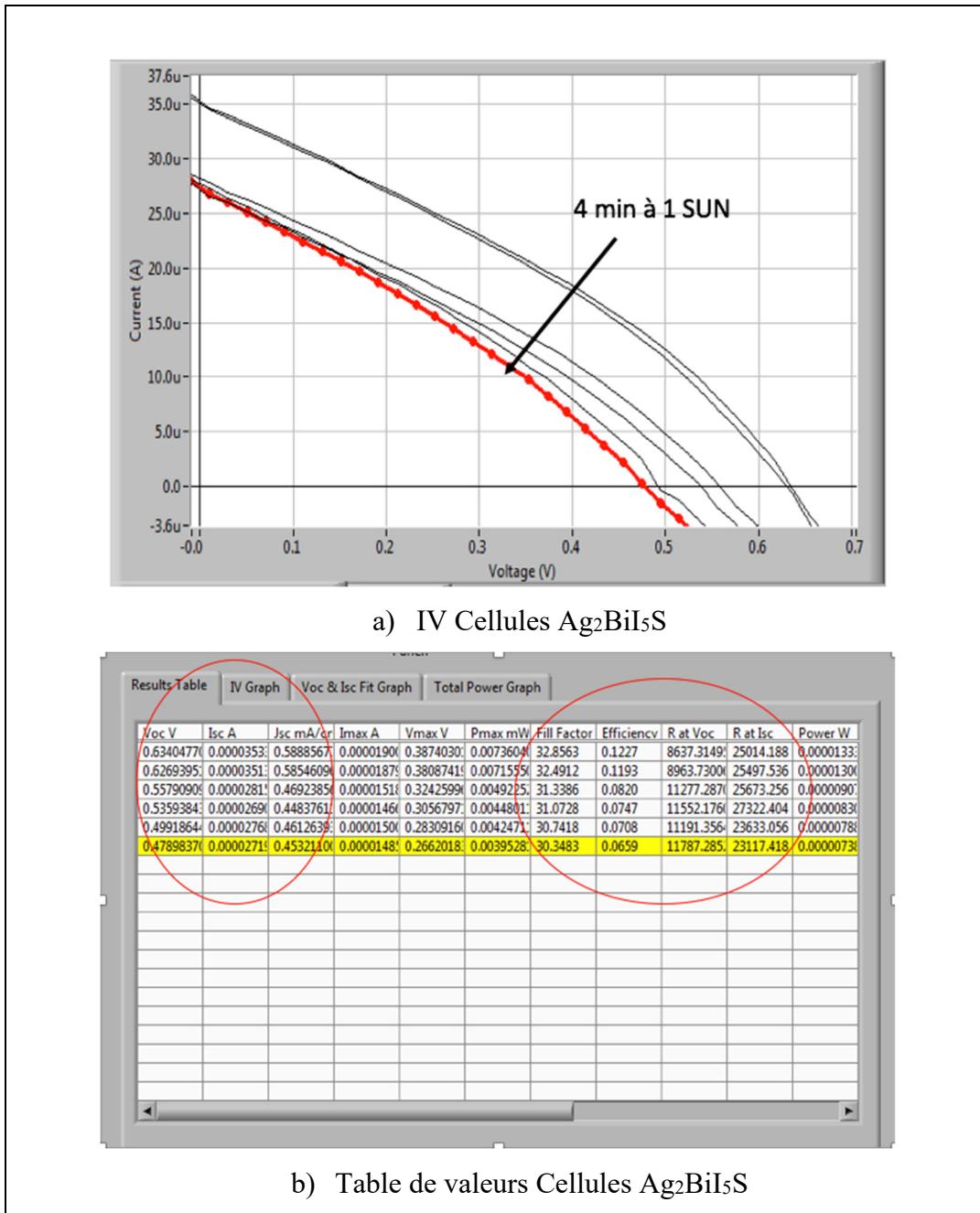


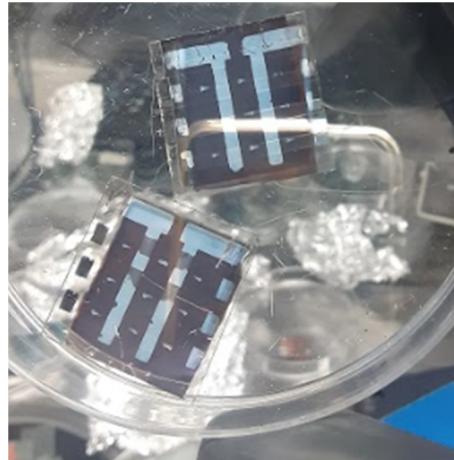
Figure 3.61 Courbes IV et table de valeurs des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ sous illumination

L'on s'aperçoit donc que les éléments qui nuisent grandement à l'efficacité des cellules Ag₂BiI₅S fabriquées sont J_{sc} et FF, lesquels dépendent principalement des résistances série et parallèle. Dans notre cas, la résistance parallèle est très grande de sorte que son impact peut être négligé. Par contre, la résistance de série est très grande et tire son origine principalement

de la résistance de contact entre les électrodes et les couches HTM/ETL ainsi que la résistance de la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$.

Concernant la résistance de contact, le fait que les articles en littérature, en utilisant des électrodes telles que l'or, le FTO ainsi que les couches Spiro-Ometad/P3HT comme HTM et le TiO_2 comme ETL, ont pu obtenir des facteurs de remplissage voisinant 60% est une preuve suffisante que le choix adéquat des électrodes et des couches HTM/ETL, peut réduire considérable la résistance de contact. Quant à la résistance de la couche elle-même, comme nous l'avons vu précédemment, la mobilité des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ est très basse, il est donc normal que la résistance de la couche, pour l'épaisseur choisie, soit assez grande. D'ailleurs, nous avions estimé à $42 \text{ k}\Omega$ la résistance maximale de la couche pour une épaisseur de 330 nm. Ici, nous observons une résistance de série totale maximale de $12 \text{ k}\Omega$, pour une couche Ag_2BiI_5 de 380 nm d'épaisseur. Cela étant dit, le meilleur moyen de réduire la résistance de la couche est de diminuer l'épaisseur de celle-ci. Cependant, cela ne vient pas sans inconvénients, car avec la méthodologie de synthèse utilisée une diminution d'épaisseur de la couche implique une augmentation des courts-circuits. Ainsi, afin d'efficacement améliorer la résistance de la couche, il faudrait utiliser une méthode de dépôt qui réduise considérable la densité de vide.

À part tout cela, il faut aussi considérer le problème de stabilité des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. En effet, comme on peut le voir à la Figure 3.61, 4 minutes d'illumination sous 1 SUN suffisent pour réduire l'efficacité des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ de moitié. En fait, après environ 10 minutes d'illumination à 1 SUN, l'efficacité des cellules séquentielles chutaient complètement à 0%, signe que ces cellules sont très instables dans la configuration choisie. D'ailleurs, il est possible d'observer à la Figure 3.62 que les cellules Ag_2BiI_5 séquentielles, avant même qu'elles soient illuminées ou mise sous tension, présentent déjà des zones de dégradation de l'électrode d'argent. Or, contrairement aux mesures de mobilité, nous avions ajouté une couche mince bloquante (BCP) entre l'argent et le PCBM, afin de mieux isoler l'électrode d'argent. Mais de toute évidence, cette manœuvre n'a pas donné les résultats escomptés.



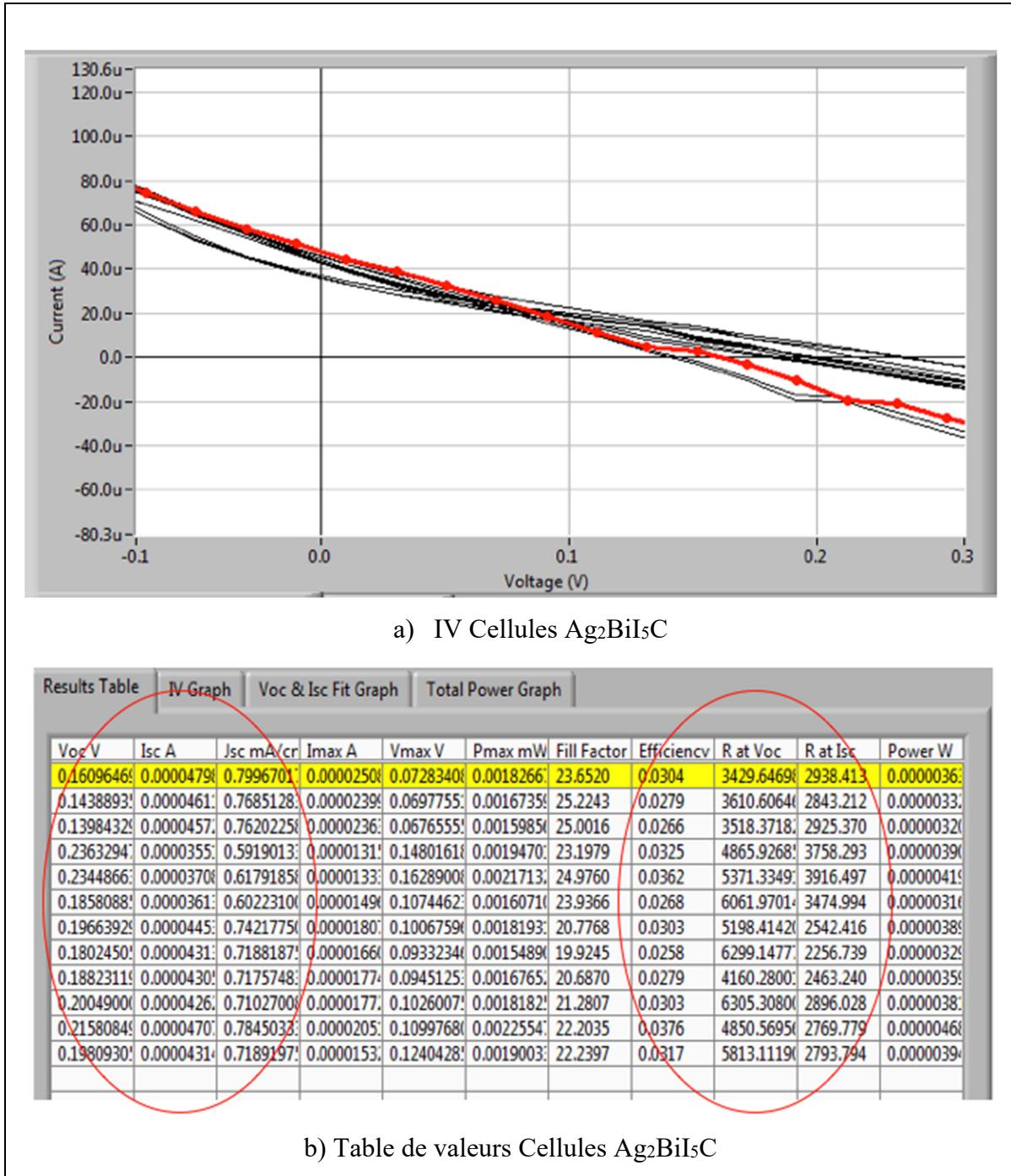
Même jour avant mise sous tension

Figure 3.62 Dégradation des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$

Cette instabilité ne provient pas d'une dégradation des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, car les spectres XRD des couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ montrent une stabilité de la structure cristalline même après 4 mois de conservation sous azote. La stabilité des cellules séquentielles est directement liée aux électrodes et/ou couches HTM/ETL employées. En effet, Jung et al. ont réussi à fabriquer des cellules Ag_2BiI_5 dont l'efficacité resta stable pendant plus de 28 jours, dans des conditions de 50% d'humidité relative. La configuration utilisée par les auteurs employait l'or et l'FTO comme électrodes, Spiro-Ometad comme HTM et TiO_2 comme ETL.

3.6.2 Cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$

Les résultats des meilleures cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sont présentés à la Figure 3.63. D'après la Figure 3.63, la meilleure cellule Ag_2BiI_5 co-évaporée présente une efficacité voisinant 0,04%, avec un V_{oc} voisinant 0,22 V, un J_{sc} d'environ $0,8 \text{ mA/cm}^2$ et un FF d'environ 22%. La résistance de série associée à la meilleure cellule est d'environ $5 \text{ k}\Omega$ et sa résistance parallèle est d'environ $3 \text{ k}\Omega$. La pire cellule a une résistance de série d'environ $6 \text{ k}\Omega$ et une résistance parallèle d'environ $2 \text{ k}\Omega$.

Figure 3.63 Courbes IV et table de valeurs des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ sous illumination

La résistance de série des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ correspond à environ la moitié de celle des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Cette chute de résistance étant lié au dopage des couches par la présence de la phase BiI_3 en surplus. D'après les mesures de mobilité, on s'attendait à une chute plus drastique.

Toutefois, cette chute comme on s'y attendait est responsable d'une augmentation de courant de 25%. Cependant, contrairement à ce qu'on s'attendait, la tension V_{OC} des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est environ trois fois plus faible que celle des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. De plus, la résistance parallèle des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est d'un ordre de grandeur plus faible que celle des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Ainsi, l'efficacité des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ est trois fois plus faible que celle des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$.

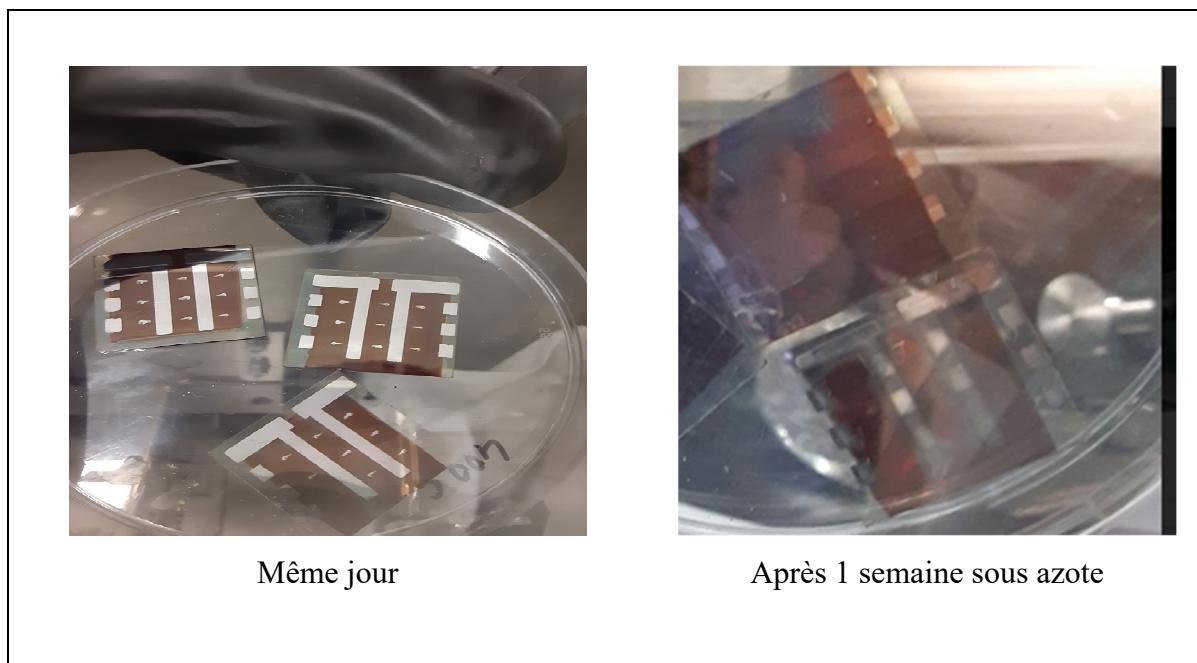


Figure 3.64 Dégradation des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$

Il est possible de relier la chute de V_{OC} et de la résistance parallèle aux courants de recombinaisons et à la densité de pièges. L'hypothèse ici est que l'ajout de la phase de BiI_3 introduit comme expliqué dans la section de mobilité des états d'énergies dans la bande interdite de Ag_2BiI_5 . Ces états dépendamment de leur densité sont responsables d'une plus grande absorption de la lumière, raison pour laquelle les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ ont un coefficient d'absorption plus élevé que les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Cependant, ces états inter-bandes servent aussi de pièges à électrons et/ou de trous et ce autant pour les électrons éjectés de la bande de valence que pour les électrons dans la bande de conduction qui souhaitent se désexciter. Ainsi, autant l'ajout de BiI_3 augmente la densité électronique dans la bande de conduction, autant il

augmente la densité d'états inter-bandes augmentant très probablement le taux de recombinaisons radiatives et non radiatives. Ainsi, dans la configuration choisie, il ne suffit d'augmenter inlassablement la concentration de BiI_3 dans la matrice Ag_2BiI_5 pour améliorer l'efficacité des cellules Ag_2BiI_5 . Il serait intéressant d'investiguer davantage sur la concentration optimale de BiI_3 permettant d'augmenter J_{sc} sans nuire considérablement à V_{oc} .

Même après tout cela, il faudrait considérer encore la dégradation des cellules, car comme présenté à la Figure 3.64, les cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ se dégradent avec le temps. Cependant, comme il est possible de l'observer à la Figure 3.63, l'efficacité des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ ne diminue pas autant que l'efficacité des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. En effet, l'efficacité la plus basse enregistrée est environ 0,026%, tandis que l'efficacité les plus haute enregistrée est d'environ 0,038%, soit une baisse de 32%. Or, avec les cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ on passe de 0,12% à 0,066%, soit une baisse d'environ 55% et ce pour le même intervalle de temps. De plus, remarquons que les cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ montrent des signes de dégradation visuelles seulement après plusieurs jours, ce qui n'est pas le cas des cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, qui en montrent le jour même de leur production. Il est donc important d'essayer de comprendre l'origine de cette disparité du taux de dégradation de l'électrode d'argent.

Pour comprendre l'origine de cette disparité, il faut s'attarder sur la maille cristalline de Ag_2BiI_5 , telle que déterminée par les spectres XRD présentés dans la section cristallinité. Selon les spectres, la couche $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$ est une maille hexagonale dans laquelle alterne des étages occupés par l'argent et le bismuth et quelques sites vacants suivis de couches d'étages occupés essentiellement de bismuth et de plusieurs sites vacants ou peuvent se loger les ions de l'argent ou de bismuth ou d'autres atomes de la taille de l'argent ou du bismuth. L'hypothèse ici est qu'avec les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, le cristal Ag_2BiI_5 est très pure, de sorte que la majorité des sites vacants sont inoccupés et disposés à recevoir des atomes d'argent ou de bismuth. Or, dans les $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$, il y a surplus de la phase BiI_3 s'insère dans la phase Ag_2BiI_5 et réduit ainsi la densité de sites vacants. De cette manière, la migration des ions d'argent ou d'atomes de taille semblable est réduit davantage dans les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ que dans les couches $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$, ce qui expliquerait pourquoi l'électrode d'argent prend plus de temps pour se dégrader dans les

cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{C}$ que dans les cellules $\text{Ag}_2\text{BiI}_5\text{S}$. Cette hypothèse implique donc que la cause principale de la dégradation de l'électrode d'argent est dû à la migration des atomes dans la matrice Ag_2BiI_5 et non pas la dégradation de l'électrode par la corrosion du BiI_3 , comme il a été initialement proposé dans la section mobilité.

Cela étant dit, on peut tout de même affirmer que la méthode d'évaporation thermique a permis de produire des cellules avec des résistances parallèles $> 2 \text{ k}\Omega$, ce qui signifie qu'elle est efficace à produire des couches avec peu d'impuretés ou de pièges, ainsi que de haute cristallinité. Sans compter, quelle permet de contrôler précisément l'épaisseur des couches synthétisées, ce qui revient à contrôler précisément la résistance de la couche synthétisée et donc à contrôler précisément le courant sortant de la cellule en question.

CONCLUSION

Le travail réalisé dans ce mémoire avait pour objectifs de synthétiser par évaporation thermique des couches pérovskites sans plomb idéales pour des cellules tandem pérovskites/silicium et d'en faire la preuve de concept. Nous avons pu synthétiser par évaporation thermique des couches minces de la famille Ag-Bi-I, en cherchant précisément à cristalliser la phase Ag_2BiI_5 . Nous avons pu caractériser la cristallinité, les proportions atomiques, l'absorption, les bandes d'énergies, la mobilité électronique et celle des trous. Pour des raisons qui restent à investiguer, les cellules Ag_2BiI_5 fabriquées ont subi une dégradation rapide de l'électrode utilisée, ce qui par conséquent empêcha la réalisation d'un prototype cellule Ag_2BiI_5 /silicium et l'investigation approfondie de la stabilité des cellules Ag_2BiI_5 . Cette réalité met l'accent sur l'importance du choix des métaux qui doivent être en contact avec les couches Ag_2BiI_5 .

La synthèse des couches Ag_2BiI_5 s'est faite par évaporation thermique séquentielle et co-évaporation. Cela nous a permis d'élucider les avantages et les inconvénients de chacun des deux modes d'évaporation. On en retient, entre-autre, qu'aux niveaux des proportions, le mode co-évaporation ne permet pas un contrôle aussi précis que le mode séquentiel, ce qui implique qu'après recuit thermique les couches séquentielles comporte une phase complète de Ag_2BiI_5 ce qui n'est pas le cas des couches co-évaporées. Cependant, la co-évaporation permet tout de même de produire des couches avec une densité de vide plus faible que les couches obtenues par évaporation séquentielle, due justement à la différence de proportion qui induit un meilleur remplissage des couches par le précurseur BiI_3 . Dans les deux modes, la rugosité de surface est très basse et est de l'ordre de dizaines de nm. Concernant le recuit thermique, nous avons déduit que la température de recuit idéale se situerait autour 160 °C avec un temps de recuit optimal autour de 30 minutes pour les couches co-évaporées et un temps de recuit entre 30 et 50 minutes pour les couches séquentielles.

Toujours concernant la cristallinité, il s'est avéré que la reproductibilité de la méthode d'évaporation dépend fortement de la stabilité des échantillons sur la port-échantillon et donc il est essentiel de bien les fixer afin d'avoir des échantillons ayant des niveaux de cristallisation

similaires. De plus, il parut clair que les couches co-évaporées sont plus stables en conditions ambiantes que leurs homologues séquentielles. Ainsi, pour des recuits optimaux nous avons déterminé qu'un environnement azote pur est l'idéal pour les couches séquentielles, ce qui n'est pas nécessaire pour les couches co-évaporées. Quel que soit le mode d'évaporation, les couches synthétisées sont restées stables même après 4 mois de conservation sous azote, ce qui démontre de la grande stabilité des matériaux synthétisées.

Les couches synthétisées offrent un coefficient d'absorption similaire aux pérovskites actuelles soit de l'ordre de 10^5 cm^{-1} et représentent donc une alternative plausible, surtout que leur bande interdite est adéquate pour les couches tandem, soit pour les couches séquentielles $\sim 1,9 \text{ eV}$ et pour les couches co-évaporées $\sim 1,97 \text{ eV}$.

Nous avons aussi investigué la mobilité des couches et avons pu conclure qu'en général les couches synthétisées ont des mobilités minimales similaires en trous et en électrons proche de celles des HTL et ETL présents en littérature soit de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les couches co-évaporées et $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les couches séquentielles. Il semble que les couches séquentielles se comportent comme un semi-conducteur peu dopé, tandis que celles co-évaporées se comportent comme un semi-conducteur dopé n. Les résultats préliminaires des cellules Ag_2BiI_5 montrent que malgré la faible mobilité des couches séquentielles par rapport aux couches co-évaporées, elles offrent une efficacité 3 fois plus élevée. Par contre, les cellules Ag_2BiI_5 séquentielles se sont dégradées plus rapidement que les cellules Ag_2BiI_5 co-évaporées et ceci est très probablement dû à la variation de la densité de vides dans la matrice de la couche Ag_2BiI_5 en fonction de la concentration de BiI_3 .

La méthode la plus adaptée pour contrôler les proportions, les épaisseurs, les performances c'est avéré être la méthode séquentielle, car elle permet un contrôle précis des proportions et des épaisseurs, ce qui sont des paramètres clés dans l'optimisation des propriétés physiques et électroniques des couches Ag_2BiI_5 . Cela dit, la méthode d'évaporation thermique a permis de produire des cellules solaires avec des résistances parallèles supérieure à $2 \text{ k}\Omega$.

RECOMMANDATIONS

Sachant les mobilités estimées des couches Ag_2BiI_5 , il serait très judicieux de réduire l'épaisseur de la couche Ag_2BiI_5 autour de 100 nm, afin de minimiser d'avantage la résistance de série de la cellule Ag_2BiI_5 tout en diminuant la densité de vide dans la couche. Un des moyens, de réduire efficacement le vide des couches serait de recuire les couches pendant l'évaporation thermique.

Il serait aussi primordial pour d'éventuels travaux d'investiguer davantage sur la dégradation du l'électrode d'argent et le rôle des métaux dans la cellule Ag_2BiI_5 , afin de choisir adéquatement le métal qui favorisera la stabilité long-terme des cellules Ag_2BiI_5 . L'or serait justement le premier métal à investiguer.

Une autre recommandation qui pourrait beaucoup affecter les performances des cellules Ag_2BiI_5 est d'investiguer sur le dopage en BiI_3 d'une couche Ag_2BiI_5 séquentiellement synthétisée, afin d'identifier la concentration optimale maximisant l'efficacité.

Finalement, l'idéale serait surtout de fabriquer une cellule efficace au Ag_2BiI_5 à deux électrodes transparentes, afin de faire la preuve de concept d'une cellule tandem $\text{Ag}_2\text{BiI}_5/\text{silicium 4 terminaux}$.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdussamad Abbas, H. (2017). *Vapor Grown Perovskite Solar Cells* (Iowa State University). Repéré à ProQuest LLC. Repéré à <https://search.proquest.com/docview/1917682659?accountid=27231>
- Albrecht, S., Saliba, M., Correa Baena, J. P., Lang, F., Kegelmann, L., Mews, M., . . . Rech, B. (2016). Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy & Environmental Science*, 9(1), 81-88. doi: 10.1039/c5ee02965a
- Aristidou, N., Sanchez-Molina, I., Chotchuangchutchaval, T., Brown, M., Martinez, L., Rath, T., & Haque, S. A. (2015). The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(28), 8208-8212. doi: 10.1002/anie.201503153. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201503153>
- Babayigit, A., Duy Thanh, D., Ethirajan, A., Manca, J., Muller, M., Boyen, H.-G., & Conings, B. (2016). Assessing the toxicity of Pb- and Sn-based perovskite solar cells in model organism Danio rerio. *Scientific Reports*, 6(1), 18721. doi: 10.1038/srep18721. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1038/srep18721>
- Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M., & Conings, B. (2016). Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials*, 15(3), 247-251. doi: 10.1038/nmat4572. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1038/nmat4572>
- Bag, M., Renna, L. A., Adhikari, R. Y., Karak, S., Liu, F., Lahti, P. M., . . . Venkataraman, D. (2015). Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability. *J Am Chem Soc*, 137(40), 13130-13137. doi: 10.1021/jacs.5b08535. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26414066>
- Bailie, C. D., Christoforo, M. G., Mailoa, J. P., Bowring, A. R., Unger, E. L., Nguyen, W. H., . . . McGehee, M. D. (2015). Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 956-963. doi: 10.1039/C4EE03322A. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE03322A>
- Baranwal, A. K., Masutani, H., Sugita, H., Kanda, H., Kanaya, S., Shibayama, N., . . . Ito, S. (2017). Lead-free perovskite solar cells using Sb and Bi-based A3B2X9 and A3BX6 crystals with normal and inverse cell structures. *Nano Converg*, 4(1), 26. doi: 10.1186/s40580-017-0120-3. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28989856>

- Berhe, T. A., Su, W.-N., Chen, C.-H., Pan, C.-J., Cheng, J.-H., Chen, H.-M., . . . Hwang, B.-J. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 323-356. doi: 10.1039/c5ee02733k
- Blakesley, J. C., Castro, F. A., Kylberg, W., Dibb, G. F. A., Arantes, C., Valaski, R., . . . Kim, J.-S. (2014). Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors. *Organic Electronics*, 15(6), 1263-1272. doi: 10.1016/j.orgel.2014.02.008
- Bush, K. A., Bailie, C. D., Chen, Y., Bowring, A. R., Wang, W., Ma, W., . . . McGehee, M. D. (2016). Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode. *Adv Mater*, 28(20), 3937-3943. doi: 10.1002/adma.201505279. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26880196>
- Bush, K. A., Palmstrom, A. F., Yu, Z. J., Boccard, M., Cheacharoen, R., Mailoa, J. P., . . . McGehee, M. D. (2017). 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nature Energy*, 2(4). doi: 10.1038/nenergy.2017.9
- Chen, B., Bai, Y., Yu, Z., Li, T., Zheng, X., Dong, Q., . . . Huang, J. (2016). Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells for 23.0%-Efficiency Perovskite/Silicon Four-Terminal Tandem Cells. *Advanced Energy Materials*, 6(19). doi: 10.1002/aenm.201601128
- Chen, F., Yang, Q., Yao, F., Wang, S., Sun, J., An, H., . . . Zeng, G. (2017). Visible-light photocatalytic degradation of multiple antibiotics by AgI nanoparticle-sensitized Bi₅O₇I microspheres: Enhanced interfacial charge transfer based on Z-scheme heterojunctions. *Journal of Catalysis*, 352, 160-170. doi: 10.1016/j.jcat.2017.04.032. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.032>
- Chen, H., Hou, Y., Halbig, C. E., Chen, S., Zhang, H., Li, N., . . . Brabec, C. J. (2016). Extending the environmental lifetime of unpackaged perovskite solar cells through interfacial design. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(30), 11604-11610. doi: 10.1039/c6ta03755k. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1039/c6ta03755k>
- Chen, J., Mei, W., Huang, Q., Chen, N., Lu, C., Zhu, H., . . . Hou, W. (2016). Highly efficient three-dimensional flower-like AgI/Bi₂O₂CO₃ heterojunction with enhanced photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 225-234. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.196. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.196>
- Chen, J., Xiao, X., Wang, Y., Lu, M., & Zeng, X. (2019). Novel AgI/BiOBr/reduced graphene oxide Z-scheme photocatalytic system for efficient degradation of tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, 88-98. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.004. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.004>

- Chovet, A., & Masson, P. (2001). Physique des semi-conducteurs 75. Repéré à <http://users.polytech.unice.fr/~pmasson/Enseignement/Cours%20de%20physique%20des%20SC%20-%20Poly%20-%20BAC+3.pdf>
- Coutinho, N. F., Cucatti, S., Merlo, R. B., Silva Filho, J. M. C., Villegas, N. F. B., Alvarez, F., ... Marques, F. C. (2019). The Thermomechanical Properties of Thermally Evaporated Bismuth Triiodide Thin Films. *Sci Rep*, 9(1), 11785. doi: 10.1038/s41598-019-48194-1. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31409841>
- Coutts, T. J., Emery, K. A., & Scott Ward, J. (2002). Modeled performance of polycrystalline thin-film tandem solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(3), 195-203. doi: 10.1002/pip.419
- Crovetto, A., Hajijafarassar, A., Hansen, O., Seger, B., Chorkendorff, I., & Vesborg, P. C. K. (2020). Parallel Evaluation of the BiI₃, BiOI, and Ag₃BiI₆ Layered Photoabsorbers. *Chemistry of Materials*, 32(8), 3385-3395. doi: 10.1021/acs.chemmater.9b04925. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04925>
- Duijnstee, E. A., Ball, J. M., Le Corre, V. M., Koster, L. J. A., Snaith, H. J., & Lim, J. (2020). Toward Understanding Space-Charge Limited Current Measurements on Metal Halide Perovskites. *ACS Energy Letters*, 5(2), 376-384. doi: 10.1021/acsenergylett.9b02720
- Dweydari, A. W., & Mee, C. H. B. (1975). Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver. *physica status solidi (a)*, 27(1), 223-230. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210270126>. Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2210270126>
- Fu, H. (2019). Review of lead-free halide perovskites as light-absorbers for photovoltaic applications: From materials to solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 107-132. doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.038. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.038>
- Gao, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2014). Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(8), 2448-2463. doi: 10.1039/c4ee00942h
- Ghosh, B., Wu, B., Guo, X., Harikesh, P. C., John, R. A., Baikie, T., ... Mathews, N. (2018). Superior Performance of Silver Bismuth Iodide Photovoltaics Fabricated via Dynamic Hot-Casting Method under Ambient Conditions. *Advanced Energy Materials*, 8(33). doi: 10.1002/aenm.201802051
- Goodwin, H., Jellicoe, T. C., Davis, N. J. L. K., & Böhm, M. L. (2018). Multiple exciton generation in quantum dot-based solar cells. *Nanophotonics*, 7(1), 111-126. doi: 10.1515/nanoph-2017-0034. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1515/nanoph-2017-0034>

- Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., & Snaith, H. J. (2014). Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, 14(10), 5561-5568. doi: 10.1021/nl501982b. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1021/nl501982b>
- Hailegnaw, B., Kirmayer, S., Edri, E., Hodes, G., & Cahen, D. (2015). Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells. *J Phys Chem Lett*, 6(9), 1543-1547. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b00504. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26263309>
- Heo, J. H., Song, D. H., Patil, B. R., & Im, S. H. (2015). Recent Progress of Innovative Perovskite Hybrid Solar Cells. *Israel Journal of Chemistry*, 55(9), 966-977. doi: 10.1002/ijch.201500002
- Hwang, I., & Yong, K. (2016). Novel CdS Hole-Blocking Layer for Photostable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 8(6), 4226-4232. doi: 10.1021/acsami.5b12336. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26809352>
- Joshi, P. H., Zhang, L., Hossain, I. M., Abbas, H. A., Kottokkaran, R., Nehra, S. P., . . . Dalal, V. L. (2016). The physics of photon induced degradation of perovskite solar cells. *AIP Advances*, 6(11), 115114. doi: 10.1063/1.4967817. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1063/1.4967817>
- Jung, K. W., Sohn, M. R., Lee, H. M., Yang, I. S., Sung, S. D., Kim, J., . . . Lee, W. I. (2018). Silver bismuth iodides in various compositions as potential Pb-free light absorbers for hybrid solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(1), 294-302. doi: 10.1039/c7se00477j
- Kandimala, N. R. (2012). *Optical Attitude Determination Subsystem for Pilsencube Pico-Satellite* (Space master, Lule a University of Technology and Czech Technical Univesity). Repéré à https://ltu.diva-portal.org/smash/record.jsf?faces-redirect=true&aq2=%5B%5B%5D%5D&af=%5B%5D&searchType=SIMPLE&sortOrder2=title_sort_asc&query=&language=sv&pid=diva2%3A1023771&aq=%5B%5D%5D&sf=all&aqe=%5B%5D&sortOrder=author_sort_asc&onlyFullText=false&noOfRows=50&dswid=4501
- Khazaee, M., Sardashti, K., Chung, C.-C., Sun, J.-P., Zhou, H., Bergmann, E., . . . Mitzi, D. B. (2019). Dual-source evaporation of silver bismuth iodide films for planar junction solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(5), 2095-2105. doi: 10.1039/C8TA08679F. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA08679F>
- Kim, Y., Yang, Z., Jain, A., Voznyy, O., Kim, G.-H., Liu, M., . . . Sargent, E. H. (2016). Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates AgBi₂I₇ for Thin-Film Photovoltaics. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(33), 9586-9590. doi:

10.1002/anie.201603608. Repéré à <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201603608>

Kirchartz, T. (2013). Influence of diffusion on space-charge-limited current measurements in organic semiconductors. *Beilstein J Nanotechnol*, 4, 180-188. doi: 10.3762/bjnano.4.18. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23616937>

Koedtrua, A., Goto, M., Amano Patino, M., Tan, Z., Guo, H., Nakamura, T., . . . Shimakawa, Y. (2019). Structure–property relations in Ag–Bi–I compounds: potential Pb-free absorbers in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(10), 5583-5588. doi: 10.1039/C8TA11227D. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA11227D>

Kottokkaran, R., Abbas, H., Balaji, G., Liang, Z., Samiee, M., Kitahara, A., . . . Dalal, V. Highly reproducible vapor deposition technique, device physics and structural instability of perovskite solar cells. Dans. IEEE. doi: 10.1109/pvsc.2015.7355612. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1109/pvsc.2015.7355612>

Kranz, L., Abate, A., Feurer, T., Fu, F., Avancini, E., Lockinger, J., . . . Tiwari, A. N. (2015). High-Efficiency Polycrystalline Thin Film Tandem Solar Cells. *J Phys Chem Lett*, 6(14), 2676-2681. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b01108. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26266847>
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpclett.5b01108>

Le Corre, V. M., Duijnsteene, E. A., El Tambouli, O., Ball, J. M., Snaith, H. J., Lim, J., & Koster, L. J. A. (2021). Revealing Charge Carrier Mobility and Defect Densities in Metal Halide Perovskites via Space-Charge-Limited Current Measurements. *ACS Energy Letters*, 1, 1087-1094. doi: 10.1021/acsenergylett.0c02599. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02599>

Lee, S. J., Shin, S. S., Im, J., Ahn, T. K., Noh, J. H., Jeon, N. J., . . . Seo, J. (2017). Reducing Carrier Density in Formamidinium Tin Perovskites and Its Beneficial Effects on Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 3(1), 46-53. doi: 10.1021/acsenergylett.7b00976

Loper, P., Moon, S. J., de Nicolas, S. M., Niesen, B., Ledinsky, M., Nicolay, S., . . . Ballif, C. (2015). Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 17(3), 1619-1629. doi: 10.1039/c4cp03788j. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25437303>

Lu, C., Zhang, J., Sun, H., Hou, D., Gan, X., Shang, M.-h., . . . Han, L. (2018). Inorganic and Lead-Free AgBiI₄ Rudorffite for Stable Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9), 4485-4492. doi: 10.1021/acsaem.8b01202

- Mailoa, J. P., Bailie, C. D., Johlin, E. C., Hoke, E. T., Akey, A. J., Nguyen, W. H., . . . Buonassisi, T. (2015). A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. *Applied Physics Letters*, 106(12). doi: 10.1063/1.4914179
- Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J Phys Chem Lett*, 9(23), 6814-6817. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b02892. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
- Mashadieva, L. F., Aliev, Z. S., Shevelkov, A. V., & Babanly, M. B. (2013). Experimental investigation of the Ag–Bi–I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 512-520. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.033
- Meillaud, F., Shah, A., Droz, C., Vallat-Sauvain, E., & Miazza, C. (2006). Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19), 2952-2959. doi: 10.1016/j.solmat.2006.06.002
- Motta, C., El-Mellouhi, F., & Sanvito, S. (2015). Charge carrier mobility in hybrid halide perovskites. *Scientific Reports*, 5(1), 12746. doi: 10.1038/srep12746. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1038/srep12746>
- Nie, W., Blancon, J.-C., Neukirch, A. J., Appavoo, K., Tsai, H., Chhowalla, M., . . . Mohite, A. D. (2016). Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. *Nature Communications*, 7(1), 11574. doi: 10.1038/ncomms11574. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1038/ncomms11574>
- Podraza, N. J., Qiu, W., Hinojosa, B. B., Motyka, M. A., Phillipot, S. R., Baciak, J. E., . . . Nino, J. C. (2013). Band gap and structure of single crystal BiI₃: Resolving discrepancies in literature. *Journal of Applied Physics*, 114(3). doi: 10.1063/1.4813486
- Ran, C., Xi, J., Gao, W., Yuan, F., Lei, T., Jiao, B., . . . Wu, Z. (2018). Bilateral Interface Engineering toward Efficient 2D–3D Bulk Heterojunction Tin Halide Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 3(3), 713-721. doi: 10.1021/acsenergylett.8b00085
- Röhr, J. A. (2019). Direct Determination of Built-in Voltages in Asymmetric Single-Carrier Devices. *Physical Review Applied*, 11(5). doi: 10.1103/PhysRevApplied.11.054079
- Rohr, J. A., Kirchartz, T., & Nelson, J. (2017). On the correct interpretation of the low voltage regime in intrinsic single-carrier devices. *J Phys Condens Matter*, 29(20), 205901. doi: 10.1088/1361-648X/aa66cc. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28294108>

- Sah, C.-T., Noyce, R., & Shockley, W. (1957). Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9), 1228-1243. doi: 10.1109/jrproc.1957.278528. Repéré à <https://dx.doi.org/10.1109/jrproc.1957.278528>
- Sansom, H. C., Whitehead, G. F. S., Dyer, M. S., Zanella, M., Manning, T. D., Pitcher, M. J., . . . Rosseinsky, M. J. (2017). AgBiI₄ as a Lead-Free Solar Absorber with Potential Application in Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 29(4), 1538-1549. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04135. Repéré à <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04135>
- Serrano-Lujan, L., Espinosa, N., Larsen-Olsen, T. T., Abad, J., Urbina, A., & Krebs, F. C. (2015). Tin- and Lead-Based Perovskite Solar Cells under Scrutiny: An Environmental Perspective. *Advanced Energy Materials*, 5(20). doi: 10.1002/aenm.201501119
- Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L., & Choy, W. C. H. (2015). The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(22). doi: 10.1063/1.4922150
- Shao, Z., Le Mercier, T., Madec, M. B., & Pauporté, T. (2018). Exploring AgBi_xI_{3x+1} semiconductor thin films for lead-free perovskite solar cells. *Materials & Design*, 141, 81-87. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.036>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127517311413>
- Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., . . . Aramaki, S. (2017). Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites. *ChemSusChem*, 10(19), 3754-3759. doi: 10.1002/cssc.201700980. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28660660>
- Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., . . . Aramaki, S. (2019). Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites. *ChemSusChem*, 10(19), 3754-3759. doi: 10.1002/cssc.201700980. Repéré à <https://doi.org/10.1002/cssc.201700980>
- Vos, A. D. (1980). Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 13(5), 839. Repéré à <http://stacks.iop.org/0022-3727/13/i=5/a=018>
- Werner, J., Weng, C. H., Walter, A., Fesquet, L., Seif, J. P., De Wolf, S., . . . Ballif, C. (2016). Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Cell Area >1 cm². *J Phys Chem Lett*, 7(1), 161-166. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02686. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26687850>

- Xiao, Z., Meng, W., Mitzi, D. B., & Yan, Y. (2016). Crystal Structure of AgBi₂I₇ Thin Films. *J Phys Chem Lett*, 7(19), 3903-3907. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b01834. Repéré à <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b01834>
- Yokoyama, T., Song, T.-B., Cao, D. H., Stoumpos, C. C., Aramaki, S., & Kanatzidis, M. G. (2016). The Origin of Lower Hole Carrier Concentration in Methylammonium Tin Halide Films Grown by a Vapor-Assisted Solution Process. *ACS Energy Letters*, 2(1), 22-28. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00513
- Zhang, Q., Ting, H., Wei, S., Huang, D., Wu, C., Sun, W., . . . Xiao, L. (2018). Recent progress in lead-free perovskite (-like) solar cells. *Materials Today Energy*, 8, 157-165. doi: 10.1016/j.mtener.2018.03.001
- Zhu, H., Pan, M., Johansson, M. B., & Johansson, E. M. J. (2017). High Photon-to-Current Conversion in Solar Cells Based on Light-Absorbing Silver Bismuth Iodide. *ChemSusChem*, 10(12), 2592-2596. doi: 10.1002/cssc.201700634. Repéré à <https://doi.org/10.1002/cssc.201700634>